ZUM MECHANISMUS DER DI- UND CYCLO-TRIMERISIERUNG VON 1.4-NAPHTHO- UND ANTHRACHINONEN; SYNTHESE DES XYLOSPYRINS UND REDUKTIONSVERSUCHE AN CYCLO-TRI-1.4-ANTHRACHINON

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Hartmut Laatsch
aus Eisenach

Göttingen 1973

ZUM MECHANISMUS DER DI- UND CYCLO-TRIMERISIERUNG VON 1.4-NAPHTHO- UND ANTHRACHINONEN; SYNTHESE DES XYLOSPYRINS UND REDUKTIONSVERSUCHE AN CYCLO-TRI-1.4-ANTHRACHINON

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Hartmut Laatsch
aus Eisenach

Göttingen 1973

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent : Professor Dr. Dr. e.h. H. Brockmann

Korreferent : Professor Dr. W. Lüttke

Tag der mündlichen Prüfung : 1.11.1973

Die vorliegende Arbeit wurde im Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen in der Zeit von September 1971 bis April 1973 unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. Dr. e.h. H. Brockmann durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer
Herrn Prof. Dr. Dr. e.h. H. Brockmann
danke ich für die interessante Aufgabenstellung und das große Interesse an meiner Arbeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534919_0030

Inhaltsverzeichnis

Seite

A Einleitung 1

B Aufgabenstellung 4

C Theoretischer Teil I

1. Synthese von cyclo-Trichinizarin (15) 7

a) Synthese von 9.10-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (28)

- 1.4-Dibenzyloxy-9.10-diacetoxy-anthracen (46) 16
- 1.4-Dibenzyloxy-9.10-dimethoxy-anthracen (42) 17
- 1.4-Dihydroxy-9.10-dimethoxy-anthracen (48) 23
- 1.4-Dihydroxy-9.10-dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-anthracen (49) 25
- 1.4-Dihydroxy-9.10-dihydro-anthracen (50) 25
- 1.4-Diacetoxy-9.10-dimethoxy-anthracen (52) 27
- 1.4-Diacetoxy-9.10-dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-anthracen (51) 27

Seite

- 2-Piperidino-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (53) 27

- 2.9-Dipiperidino-10-methoxy-1.4-anthrachinon (55) 28

- 2-Piperidino-9.10-dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1.4-anthrachinon (56) 29

b) Dimerisierung und cyclo-Trimerisierung von 9.10-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (28)

- cyclo-Tri-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (57) 30

- Atropisomerie cyclotrimerer Chinone 30

c) Entmethylierung von cyclo-Tri-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (57) 34

- cyclo-Trichinizarin (15) 35

d) 9.10;9'.10'-Tetramethoxy-2.2'-bianthra-1.4;1'.4'-dichinon (59) 38

- 1.4;1'.4'-Tetraacetoxy-9.10;9'.10'-tetramethoxy-2.2'-bianthryl (61) 40

2. Methylierung von 2.2'-Bichinizarinyl (14)

- 1.4;1'.4'-Tetramethoxy-2.2'-bianthra-9.10;9'.10'-dichinon (64) 42

- cyclo-Tetra-chinizarin-tetramethyl-äther (70) 44

Seite

- cyclo-Tetra-chinizarin (72) 48

3. Dimerisierung und cyclo-Trimerisierung von 9.10-Dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1.4-anthrachinon (47) 50

- 2.Amino-9.10-dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1.4-anthrachinon (74a) 51
- cyclo-Tri-9.10-dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1.4-anthrachinon (75) 52
- Entmethylierung von cyclo-Tri-9.10-dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1.4-anthrachinon (75) 53

4. - 9.10;9'.10'-Tetramethoxy-5.6.7.8;5'.6'.7'.8'-oktahydro-2.2'-bianthra-1.4;1'.4'-dichinon (73) 55

4. Dimerisierung von 9.10-dimethyl-1.4-anthrachinon (76a) 55

- 2-Piperidino-9.10-dimethyl-1.4-anthrachinon (80) 57
- 9.10;9'.10'-Tetramethyl-2.2'-bianthra-1.4;1'.4'-dichinon (78) 57

5. Dimerisierung und cyclo-Trimerisierung von 5.8-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (77a) 60

Seite

- 1.4.5.8-Tetramethoxy-anthracen (89) 60
- 5.8;5'.8'-Tetramethoxy-2.2'-bianthra-1.4;1'.4'-dichinon (88) 63
- 2-Piperidino-5.8-dimethoxy-1.4-anthrachinon (91) 63
- cyclo-Tri-5.8-dimethoxy-1.4-anthrachinon (58) 63

6. Umsetzungen mit Naphthazarin-dimethyl-äther (92a) 65
   - 2-Piperidino-5.8-dimethoxy-1.4-naphthochinon-methanolat (93) 65
   - 5.8;5'.8'-Tetramethoxy-2.2'-bi-naphthyl-1.4;1'.4'-dichinon (94) 67

7. cyclo-Trimerisierung von 5-Methyl-1.4-naphthochinon (100) 68
   a) Zur Stellungsisomerie bei der C-C-Verknüpfung 68
   - Piperidino-5-methyl-1.4-naphtho-chinone (104) und (105) 70
   - cyclo-Tri-5-methyl-1.4-naphtho-chinon (106) 71
   b) Dimethyl-4.4'-diäthoxy-2.2'-binaphthyl-1.1'-chinon (108) 73

Seite

8. Dimerisierung und cyclo-Trimerisierung von Juglon (102) 75

- cyclo-Tri-juglon (113) 76

- Di-juglon (114) 77

9. Synthese von Xylospyrin (19b) 79

- Synthese von 7-Methyl-juglon (120) 79

- Xylospyrin (19b) 80

- Xylospyrin-trimethyläther 80

- 5.5′-Dihydroxy-7.7′-dimethyl-2.3′-binaphthyl-1.4;1′.4′-dichinon (123) 81

10. Zum Mechanismus der Di- und cyclo-Trimerisierung 82

a) anionischer Mechanismus 83

b) radikal-anionischer Mechanismus 86

- Versuch zum Nachweis von RASER-Signalen 91

11. Die Rolle der Hilfsbase bei der Bildung von Radikal-Anionen 94

- cyclo-Trimerisierungen mit N.N.N′.N′-Tetramethyl-p-phenylendiamin als Hilfsbase 97

- Messung von Acceptorstärken 98

Seite

12. Messung von Halbwellenpotentialen 102

13. Der Reaktionstyp der basisch katalysierten Dimerisierung und cyclo-Trimerisierung 103

- Radikal-Anionen durch Elektrolyse 104

14. Zum Mechanismus der cyclo-Trimerisierung in Eisessig 108

Theoretischer Teil II

15. Reduktion von cyclo-Tri-1.4-anthrachinon (18) 110

a) Reduktion von 18 zu Decastarphen-(3.3.3) (20) 110

b) Reduktion von 18 zu Hexahydro-decastarphen-(3.3.3) (155) und Tetrakosihydro-decastarphen-(3.3.3) (153) 112

c) Reduzierende Acetylierung von cyclo-Tri-1.4-anthrachinon (18) 118

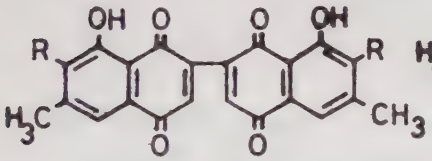
D Zusammenfassung der Ergebnisse 122

E Experimenteller Teil 125

F Literaturverzeichnis 213

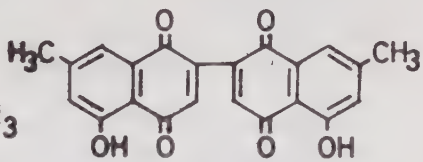
A Einleitung

In neuerer Zeit hat man 2.2'-verknüpfte dimere 1.4-Naphthochinone auch als Naturstoffe aufgefunden; in höheren Pflanzen das Dianellinon (1a) [1-3], Mamegakinon (1b) [3-5] und Biramentaceon (2) [3]; bei Mikroorganismen die Actinorhodine (3) [6-8].

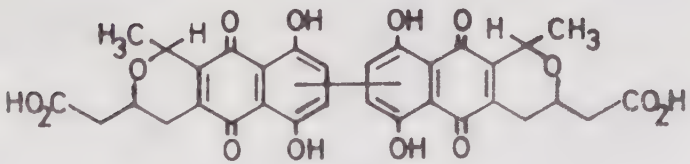


1a: R=CH_3CO

b: R=H



2



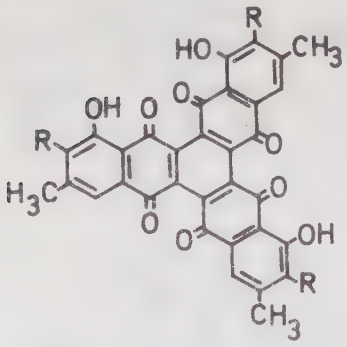
3

Alkalisch oder sauer katalysierte Umsetzung von 1.4-Naphthochinon (4) mit seinem Hydrochinon führt zum 2.2'-Binaphthyl-1.4;1'.4'-dichinon (5) und darüber hinaus zum Triphthaloylbenzol (6) [9-10].

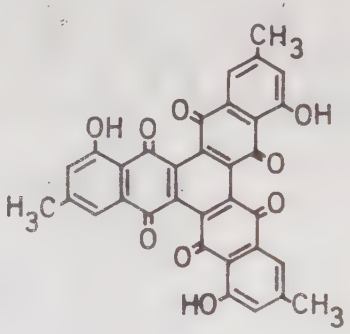
In nachfolgenden Arbeiten wurden die Di- und cyclo-Trimeren des Naphthazarins (7) und des 5.6.7.8-Tetrahydro-chinizarins (10) synthetisiert [11-13]. 2.2'-Binaphthazarinyl (8) ist der Chromophor des Actinorhodins (3).

Aus der Anthrachinon-Reihe ist das nicht natürlich vorkommende 2.2'-Bichinizarinyl (14) schon lange bekannt [14-16]; cyclo-Tri-1.4-anthrachinon (18) läßt sich, wie ich bei meiner Diplomarbeit fand, analog wie Triphthaloylbenzol (6) aus 1.4-Anthrachinon (16) herstellen [17,18].

Vor kurzem wurden zwei Derivate des Triphthaloylbenzols (6), das Trianellinon (19a) und das Xylospyrin (19b) auch als Naturstoffe aufgefunden [19,20].

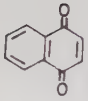


19a: R=CH_3CO

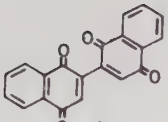


19b

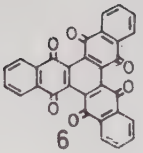
Dadurch wurde die Frage nach dem Reaktionsmechanismus der Dimerisierung und cyclo-Trimerisierung erneut aufgeworfen; denn obwohl bisher mehrere Dimere und cyclo-Trimere synthetisiert wurden, konnte noch nicht entschieden werden, ob die Ringsysteme durch Phenolat-Anion/ Chinon-Addition oder Radikal-Anion/ Chinon-Addition verknüpft werden [13,21]. Bisher sind ebenfalls noch keine Aussagen über sterische oder elektronische Beeinflussungen durch Substituenten möglich. So können 1.4-Naphthochinon (4), 1.4-Anthrachinon (16)



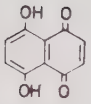
4



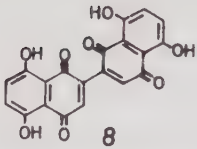
5



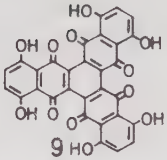
6



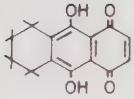
7



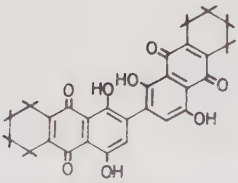
8



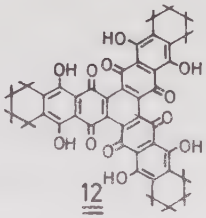
9



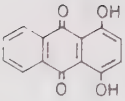
10



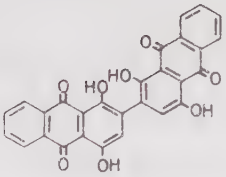
11



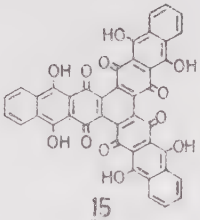
12



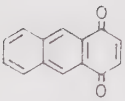
13



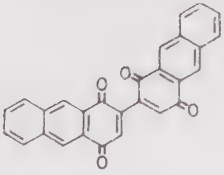
14



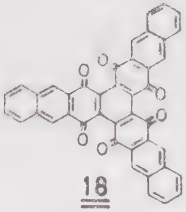
15



16



17



18

und Naphthazarin (7) zu den entsprechenden Di- und cyclo-Trimeren 5, 6, 17, 18, 8 und 9 umgesetzt werden; ungeklärt aber blieb, warum unter den gleichen Bedingungen Chinizarin (13) nur zu 2.2'-Bichinizarinyl (14) dimerisiert und ein cyclo-Trimeres (15) nicht nachzuweisen ist [17].

B Aufgabenstellung

Teil I

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, zunächst cyclo-Trichinizarin (15) durch gezielte Synthese zugänglich zu machen, um die Verbindung auf ihre Stabilität prüfen zu können oder mögliche Hindernisgründe für die Bildung von 15 bei der Dimerisierung von 13 zu 14 zu finden.

An weiteren Verbindungen der Naphthochinon- oder Anthrachinon-Reihe sollten Substituenteneinflüsse auf die Reaktivität der Chinone untersucht werden, um allgemeine Kriterien für die Reaktionsführung erarbeiten zu können.

Die bei den obigen Reaktionen gesammelten Erkenntnisse sollten an der Synthese des Xylospyrins (19b) erprobt werden.

Messung bzw. Berechnung von spektroskopischen und physikalischen Molekülda ten, wie EDA-Banden und Elektronenaffinitäten, sollten die Kenntnis des Reaktionsablaufes der Dimerisierung und cyclo-Trimerisierung vertiefen.

Teil II

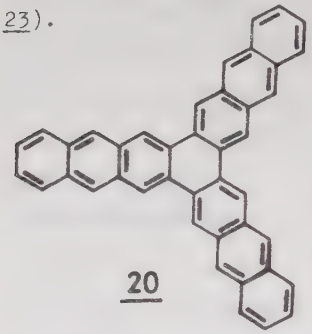
cyclo-Tri-1.4-anthrachinon (18), das früher als Modellsub-

stanz bei der Suche nach cyclo-Trichinizarin (15) synthetisiert wurde [17], entsteht aus 1.4-Anthrachinon (16) in Pyridinlösung unter Anwesenheit katalytischer Mengen von 1.4-Dihydroxy-anthracen. Die guten Ausbeuten dieser Reaktion legen Versuche nahe, über 18 das schon auf anderem Wege [22] erhaltene Decastarphen-(3.3.3) (20) zu synthetisieren, das für Messungen der Konjugation aromatischer Systeme von Interesse ist [22]. Daher sollte eine neue, über das cyclo-Trichinon 18 führende Decastarphen-(3.3.3)-synthese ausgearbeitet werden.

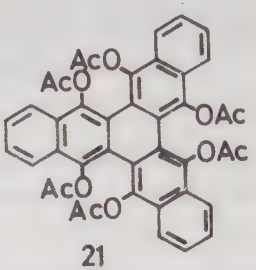
cyclo-Tri-1.4-anthrachinon (18) und seine Derivate müssen durch die sterische Hinderung der Carbonylgruppen eine bisher nicht beschriebene Form der Atropisomerie zeigen, die auch bei dem in Analogie zu Triphthaloylbenzol-leukoacetat (21) vermutlich gut löslichen 6.7.15.22.23-Hexaacetoxy-decastarphen-(3.3.3) (22a)auftreten sollte, da die sterische Hinderung der Acetoxyle nicht wesentlich kleiner ist als die der Carbonylgruppen [18].

Substituierte Anthrachinone geben bei reduzierender Acetylierung entsprechende Leukoacetate, mit einem Elektronenspektrum, das dem des Anthracens sehr ähnlich ist [23]. Anders verhält sich Triphthaloylbenzol-leukoacetat (21), dessen Elektronenspektrum kaum noch Ähnlichkeit mit dem des Triphenylens (25) hat [11]. Da von Interesse ist, ob auch 6.7.15.22.23-Hexaacetoxy-decastarphen-(3.3.3) (22a) stark vom Grundkohlenwasserstoff 20 abweichende Absorption zeigt, sollte nach früheren mißlungenen Syntheseversuchen[17] nun nach einem neuen Weg zu dieser Verbindung gesucht wer-

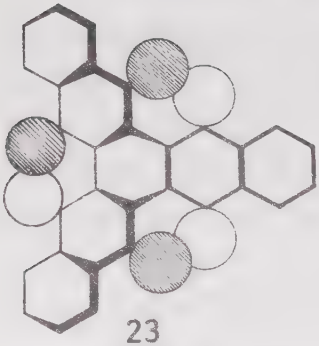
den, die auch spätere Untersuchungen über Atropisomerie ermöglichen würde ("Propellerform" 24 und "Schwalbenform" 23).



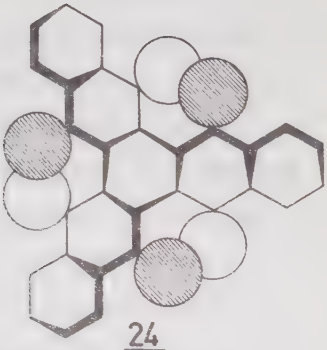
20



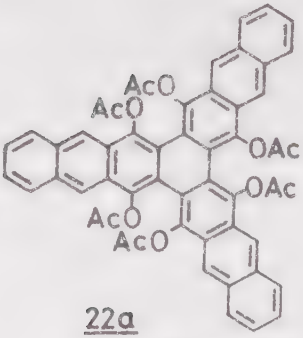
21



23
Schwalbenform

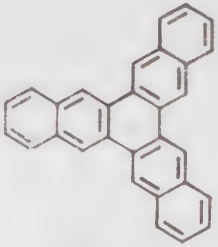


24
Propellerform



22a

b: OH statt OAc



25

C Theoretischer Teil I

1. Synthese des cyclo-Trichinizarins (15)

a) Synthese des 9.10-Dimethoxy-1.4-anthrachinons (28)

Naphthazarin (7) bildet mit neutralen organischen Solvenzien rote, mit wäßrigem Alkalihydroxyd blaue beständige Lösungen. In Pyridin entsteht dagegen auf Zusatz eines stark basischen Amins, wie Piperidin oder Triäthanolamin, ein Gemisch von Oligomeren und Polymeren, aus dem 2.2'-Binaphthazarinyl (8) [24,25] und cyclo-Trinaphthazarin (9) [11,13] isoliert werden konnten. 5.6.7.8-Tetrahydro-chinizarin (10) zeigt ein dem Naphthazarin (7) analoges Verhalten: Aus unter Luftabschluß angesetzten roten, allmählich gelbbraun gewordenen Lösungen von 10 in Pyridin/Triäthanolamin (2:1) konnten neben anderen Verbindungen 5.6.7.8;5'.6'.7'.8'-Oktahydro-2.2'-bichinizarinyl (11) und cyclo-Tri-5.6.7.8-tetrahydro-chinizarin (12) isoliert werden [12,13].

Aus Chinizarin (13) entsteht in Pyridin oder Äthanol bei Katalyse mit Piperidin [15,16], Triäthanolamin oder anderen tertiären Aminen [17], sowie in wäßriger Natriumcarbonatlösung [14] nur das Dimere, das 2.2'Bichinizarinyl (14), in einer Ausbeute von maximal 75 Proz. d. Th. Dieses von 7 und 8 abweichende Verhalten des Chinizarins konnte folgende Gründe haben:

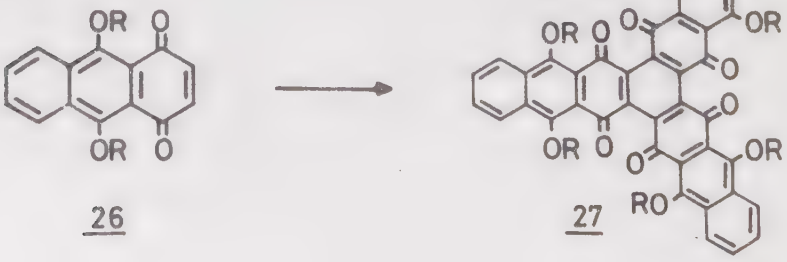
1. Die Dimerisierung ist sehr viel schneller als die cyclo-Trimerisierung, so daß das gesamte Chinizarin (13) zur Bildung von 2.2'-Bichinizarinyl (14) verbraucht ist, bevor

es sich in merklichem Ausmaß mit diesem zum Trimeren umsetzen kann.

2. 14 ist schwerer löslich als Chinizarin (13) und 15, fällt infolgedessen aus der Reaktionslösung aus und entzieht sich dadurch der Umsetzung zum cyclo-Trimeren (15).

3. Ein Hydroxylgruppen enthaltendes cyclo-Tri-1.4-anthrachinon-derivat wie 15 könnte in der Reaktionlösung unter den Reaktionsbedingungen unter Zerfall weiterreagieren, wie dies für die cyclo-Trimeren 9 und 12 nachgewiesen ist [17].

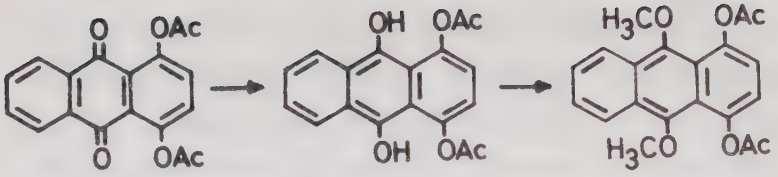
Zur Synthese des cyclo-Trichinizarins (15) kamen folgende Wege in Betracht: 1. Gezielte Hydroxylierung von cyclo-Tri-1.4-anthrachinon (18). 2. Synthese nach Angaben von L.M. Kul'berg und J.S. Mustafin [26] durch Friedel-Crafts-Acylierung von Naphthohydrochinon mit Mellithsäureanhydrid. 3. Übertragung der von E.Clar beschriebenen Decastarphen-(3.3.3)-Synthese auf die entsprechenden hydroxylierten Phenanthren-Derivate [22]. 4. Übertragung der in meiner Diplomarbeit ausgearbeiteten cyclo-Tri-1.4-anthrachinon-Synthese aus 1.4-Anthrachinon (16) auf ein 9.10-Dihydroxyderivat des 1.4-Anthrachinons, dessen Hydroxyle wie in 26 durch eine Schutzgruppe blockiert sind.



26 27

Weg 1 über cyclo-Tri-1.4-anthrachinon (18) setzt eingehendere Kenntnisse von dessen Reaktivität voraus, als zur Zeit vorliegen. Weg 2 entfiel, weil eine von Mellithsäureanhydrid ausgehende Synthese bereits bei früheren Versuchen mißlungen war [17], und Weg 3 versprach wenig Erfolg, da er schon beim Grundkohlenwasserstoff 20 sehr geringe Ausbeuten lieferte. Damit verblieb nur die vierte Möglichkeit, die cyclo-Trimerisierung von 26 zu dem entsprechenden Derivat des cyclo-Trichinizarins. Dabei muß die Schutzgruppe folgende Bedingungen erfüllen: 1. Sie muß ausreichend stabil gegen Basen sein; dadurch scheidet z.B. die Acetylgruppe aus. 2. Die sterischen Effekte von R müssen möglichst klein sein; ein Benzyläther würde sich vielleicht nicht mehr trimerisieren lassen. 3. Die Abspaltung der Schutzgruppe R muß unter so milden Bedingungen möglich sein, daß eine Gefährdung des Restmoleküls auszuschließen ist. Aus sterischen und Stabilitätsgründen kam nur die Methylgruppe in Frage, wenn auch ungewiß war, ob das cyclo-Trimere 27 die Bedingungen der Entmethylierung überstehen würde.

Die Darstellung von 9.10-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (28) wurde zunächst ausgehend von Chinizarin-diacetat (29) versucht: Dieses sollte zu 1.4-Diacetoxy-9.10-dihydroxy-anthracen (30) reduziert, in den Dimethyläther 31 überführt und nach Abspaltung der Acetoxyle zu 28 oxydiert werden:

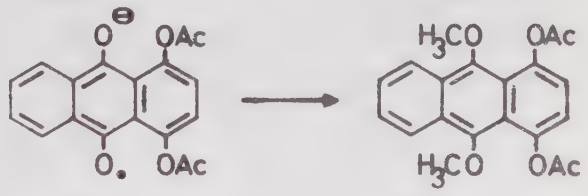


29 30 31

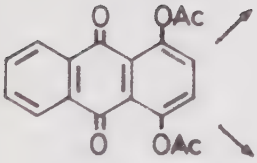
48 28

Die katalytische Reduktion von Chinizarin-diacetat (29) zu 30 gelang zwar, die Verätherung mit Diazomethan oder Methyljodid führte jedoch zu einem sehr kompliziert zusammengesetzten Reaktionsgemisch; diese Methode war daher nicht präparativ verwertbar. Eine Methylierung von 30 mit Dimethylsulfat wurde nicht versucht: Unter den alkalischen Reaktionsbedingungen wären die Acetylgruppen abgespalten worden, bevor die Verätherung erfolgt wäre. Die Bildung von 1.4.9.10-Tetramethoxy-anthracen wäre die Folge gewesen.

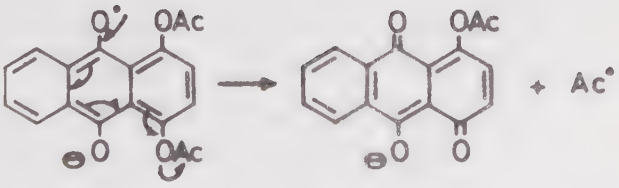
Auch die elektroreduktive Methylierung von 29 mit Methyljodid in Acetonitril an einer gerührten Quecksilberkathode - bei 9.10-Anthrachinon zu 9.10-Dimethoxy-anthracen führend [27] - gelang nicht, obwohl eine an braunen Farbschleiern erkenntliche Bildung von Radikal-Anionen 32 einsetzte (die Bildung von Dianionen wurde durch Kontrolle des Reduktionspotentials ausgeschlossen); die Reaktion von 32 hätte direkt 31 ergeben. Möglicherweise reagierte das Primärprodukt 32 nicht unter Methylierung zu 31, sondern zerfiel in ein Acetylradikal und das Zwischenprodukt 33, das weiter verändert wurde:



32 31

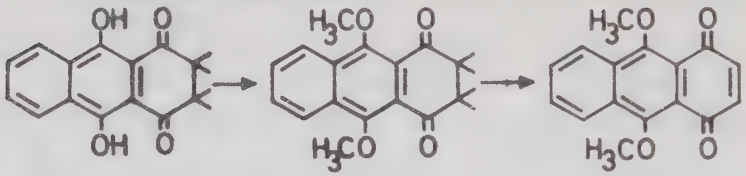


29



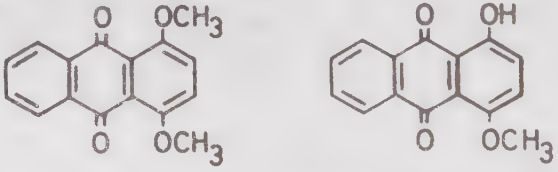
32 33

Als nächstes wurde versucht, ob man von 2.3-Dihydrochinizarin (34) über 35 zu 28 kommen kann.



34 35 28

Beim Versuch, 2.3-Dihydro-chinizarin (34) mit Chlorsulfinsäure-methylester [28] in Methanol/Chloroform zu verätherm, entstand überraschenderweise neben wenig Chinizarin-dimethyläther (36) zu 85 Proz.d.Th. Chinizarin-monomethyläther (37). Die R_F-Werte (Kieselgel/Chloroform) und IR-Spektren der Äther stimmten mit den Daten authentischer Proben überein.



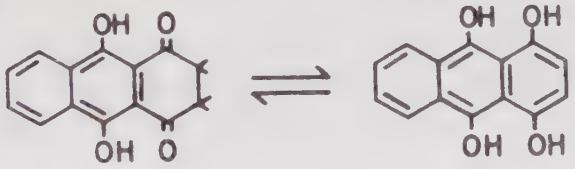
36 37

Auch mit Diazomethan ließ sich 34 nicht zu 28 oder 35 umsetzen. In der Reaktionsmischung konnte nur eine schneller als 34 laufende, blaßgelbe und gelbgrün fluoreszierende Verbindung chromatographisch nachgewiesen werden, die sich bei dem Versuch einer Aufarbeitung zersetzte. Sie und ihre dunkelgelben Zersetzungs- oder Oxydationsprodukte waren mit später dargestelltem 28 nicht identisch.

Umsetzen des gelben Aluminium-trichlorid-2.3-Dihydro-

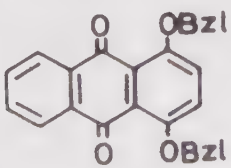
chinizarin-Komplexes in Äther mit Diazomethan (Aluminium wirkt als Lewissäure und begünstigt eine Verätherung möglicherweise [29]) gab eine orangerote Lösung, die sich chromatographisch (Kieselgel/Chloroform) in elf nicht fluoreszierende gelbe und rote Zonen auftrennen ließ; wie mit später synthetisiertem 28 überprüft **wurde, hatte sich diese Verbindung bei der Umsetzung nicht gebildet.**

Eine Verätherung von 34 in alkalischer Lösung ist durch das unter diesen Bedingungen fast ganz auf der Seite des 1.4.9.10-Tetrahydroxy-anthracens (38) liegende Keton-Enol-Gleichgewicht nicht möglich.

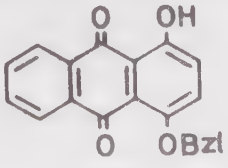


34 38

Ein weiterer Syntheseweg sollte von dem schon beschriebenen Chinizarin-dibenzyläther (39)[30] ausgehen. 39 wurde in einer verbesserten Darstellung aus Chinizarin (13) mit Benzylchlorid in Methyl-isobutylketon in 51 proz. Ausbeute neben dem noch nicht beschriebenen Chinizarin-monobenzyläther (40) erhalten; beide Strukturen wurden durch Bildungsreaktion, Elementaranalyse und NMR-Spektrum gesichert.

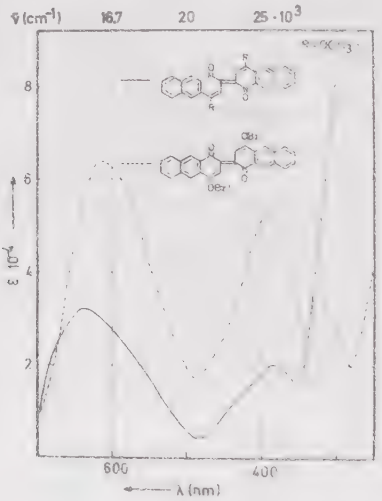


39

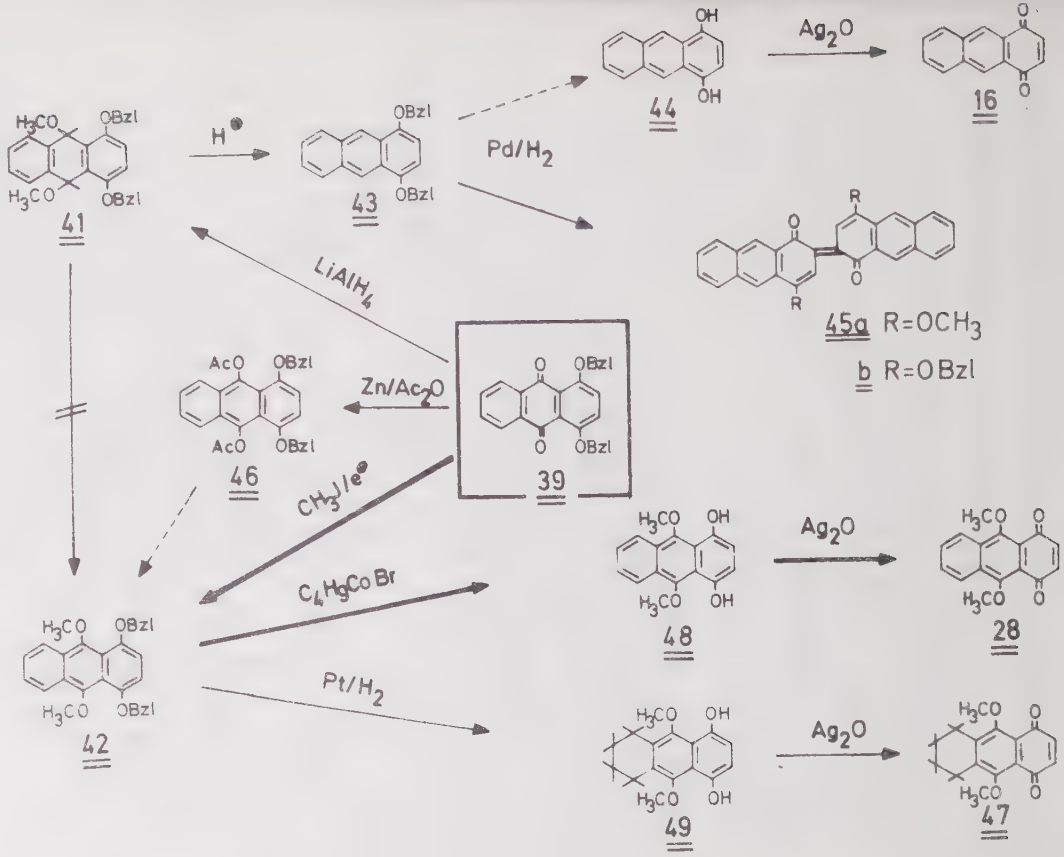


40

Reduktion von 39 mit Lithium-aluminiumhydrid in Äther und anschließendes Umsetzen mit Dimethylsulfat/wäßrigem Natriumhydroxyd führte nicht zu dem erwarteten 1.4-Dibenzyloxy-9.10-dihydro-9.10-dimethoxy-anthracen (41), das zu 1.4-Dibenzyloxy-9.10-dimethoxy-anthracen (42) dehydriert werden sollte. Aus der stark blau fluoreszierenden Reaktionsmischung wurden 18 Proz. einer Verbindung isoliert, die durch Schmelzpunkt, NMR-Spektrum und Massenspektrum als das schon bekannte 1.4-Dibenzyloxy-anthracen (43) [31] identifiziert wurde. Bei der hydrogenolytischen Spaltung des Dibenzyläthers 43 sollte 1.4-Dihydroxy-anthracen (44) entstehen, das durch Luftoxydation in 16 übergeht. Bei der Oxydation entstand jedoch eine in blauen Nadeln ausfallende Verbindung, deren Absorptionsspektrum denen der von Y. Lepage untersuchten 2.2'-Bianthryl-1.1'-chinone, z.B. 45a, sehr ähnlich ist [32]:

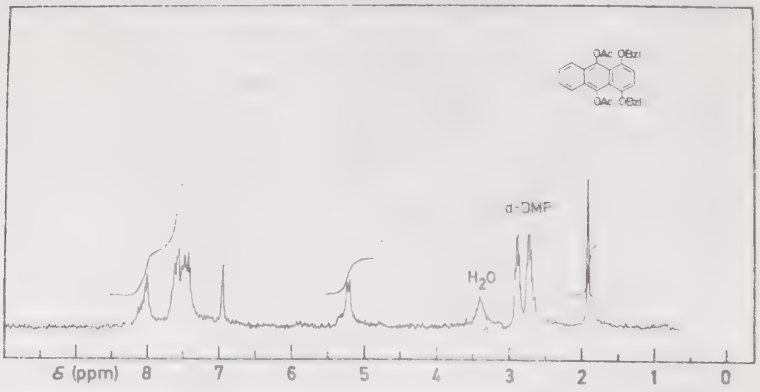


Abbild.1 Absorptionsspektren in Methylenchlorid von ——— 1.4'-Dibenzyloxy-2.2'-bianthryl-1.1'-chinon (45a) und: ---- Dibenzyloxy-2.2'-bianthryl-1.1'-chinon (45b)


H3CO
OBzl
H3CO
OBzl
41
H⊕
OBzl
OBzl
43
Pd/H2
OH
OH
44
Ag2O
O
O
16
R
O
O
R
45a R=OCH3
b R=OBzl
LiAlH4
AcO
OBzl
AcO
OBzl
46
Zn/Ac2O
O
OBzl
O
OBzl
39
CH3J/e⊖
C4H9CoBr
Pt/H2
H3CO
OBzl
H3CO
OBzl
42
H3CO
OH
H3CO
OH
48
Ag2O
H3CO
O
H3CO
O
28
H3CO
OH
H3CO
OH
49
Ag2O
H3CO
O
H3CO
O
47

Da das IR-Spektrum bei 1260, 1440 und 1570 cm^{-1} die für Benzyläther charakteristischen Banden aufweist, lag vermutlich die Verbindung 45b vor.

Die reduktive Acetylierung von Chinizarin-dibenzyläther (39) mit Zink in Acetanhydrid/Pyridin ergab schließlich das noch nicht beschriebene 1.4-Dibenzyloxy-9.10-diacetoxy-anthracen (46) in gelbgrünen, stark grün fluoreszierenden Kristallen. Es wurde durch Elementaranalyse, IR-Spektrum (Carbonylbande bei 1750 cm^{-1}) und NMR-Spektrum charakterisiert. Ein Molekülpeak war im Massenspektrum nicht sichtbar, jedoch wurde das Molekulargewicht mit 488 (berechnet 506) osmometrisch innerhalb der Meßgenauigkeit richtig bestimmt. Im NMR-Spektrum sind, wohl bedingt durch sterische Hinderung, zwei benzylische CH_2-Gruppen sichtbar:

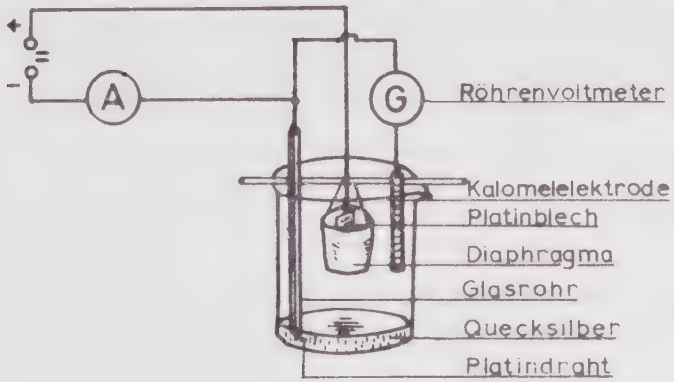


Abbild.2 100-MHz-NMR-Spektrum von 1.4-Dibenzyloxy-9.10-diacetoxy-anthracen (46) in Deutero-dimethylformamid

46 ist in Chloroform schwerlöslich und gegen Säuren bemerkenswert beständig. Beim dreistündigen Erhitzen mit 30 proz. Schwefelsäure wurden nur etwa 20 Proz. des Acetates hydrolysiert; mit wäßrigem Alkalihydroxyd dagegen trat beim Erwärmen schnell Verseifung ein.

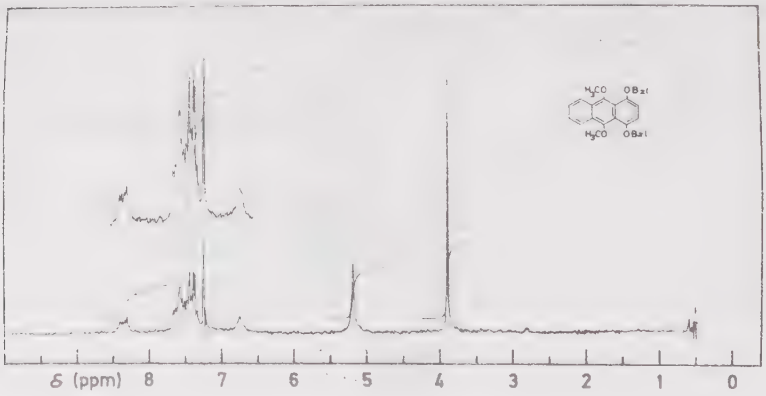
46 sollte sich leicht in alkalisch-wäßriger Suspension mit Dimethylsulfat zu 1.4-Dibenzyloxy-9.10-dimethoxy-anthracen (42) umsetzen lassen. Dieser Weg wurde nicht weiter verfolgt, da 42 durch elektroreduktive Methylierung [27] von Chinizarin-dibenzyläther (39) in einer Stufe leichter zugänglich wurde.

In einer Apparatur, bestehend aus einem Becherglas mit gerührter Quecksilber-Bodenelektrode als Arbeitselektrode und einem Tondiaphragma mit Platin-Gegenelektrode, wurde Chinizarin-dibenzyläther (39) als Suspension in einer 0.2 molaren Lösung von Tetrabutyl-ammoniumbromid in Acetonitril unter Zusatz von Methyljodid der Elektrolyse unterworfen.



Abbild.3 Apparatur zur elektroreduktiven Methylierung von Chinizarin-dibenzyläther (39)

Das Arbeitspotential (-1.0 V, gemessen gegen die gesättigte Kalomelelektrode) wurde über eine gesättigte Kalomelelektrode und ein FET-Transistorvoltmeter kontrolliert. Zur Stromversorgung diente eine transistorisierte Konstant-Stromquelle. Da sich das Arbeitspotential linear zum Elektrolysenstrom änderte, entsprach die Elektrolyse bei konstantem Strom annähernd potentiostatischen Bedingungen. Bei genügend langer Elektrolysedauer setzte sich das Ausgangsmaterial 39 vollständig um, wobei 42 kristallisiert ausfiel und nach Filtration seiner benzolischen Lösung über Aluminiumoxyd und anschließender Kristallisation aus Methanol/Chloroform chromatographisch rein erhalten wurde. Bei genauer Kontrolle des Arbeitspotentials bildeten sich Nebenprodukte nur in Spuren, und 42 entstand in einer Ausbeute von 91 Proz.d.Th. Massenspektrometrisch ermitteltes Molekulargewicht (450), Elementaranalyse und NMR-Spektrum bestätigten die angenommene Zusammensetzung.



Abbild.4 100-MHz-NMR-Spektrum von 1.4-Dibenzyloxy-9.10-dimethoxy-anthracen (42) in Deuterochloroform

Die Protonen der Methoxygruppen ergeben ein scharfes Singulett bei δ = 3.87 ppm (6); bei 5.17 ppm ist das Singulett der benzylischen Protonen (4) sichtbar. Die Protonensignale der Benzolringe überlagern sich den Signalen der Protonen an C-5 und C-8 des Anthracengerüstes und ergeben eine nicht aufgelöste Multiplettstruktur (12 Protonen). Das Multiplett der Protonen an C-6 und C-7 liegt bei 8.35 ppm. Im Gegensatz zu 1.4-Dibenzyloxy-anthracen (43) absorbieren die Protonen an C-2 und C-3 nicht als scharfes Singulett, sondern ergeben ein verbreitertes Signal bei 6.72 ppm.

Das schon bei normalem Licht auffallend stark gelbgrün, vor der UV-Lampe blau fluoreszierende 1.4-Dibenzyloxy-9.10-dimethoxy-anthracen (42) zeigt eine selbst im diffusen Tageslicht sichtbare Triboluminеszenz, wenn lösungsmittelfreie Kristalle zerdrückt werden. Das dabei ausgesandte Licht scheint die gleiche Farbe wie das blaue Fluoreszenzlicht von 42 zu haben. Mit dem gut an die Dunkelheit adaptierten Auge ist eine rasch abklingende schwache Phosphoreszenz zu beobachten. In der spärlichen Literatur [33-35] ist kein ähnlich starker Effekt beschrieben; 42 dürfte daher für Untersuchungen von Triboluminеszenzphänomenen von Interesse sein.

Bei bisher nur qualitativen Untersuchungen konnte keine Elektrolumineszenz nachgewiesen werden (Feldstärke E etwa 10 000 V/cm, Frequenz bis ca. 50 kHz).

Die katalytische Debenzylierung von 42 verlief wie bei

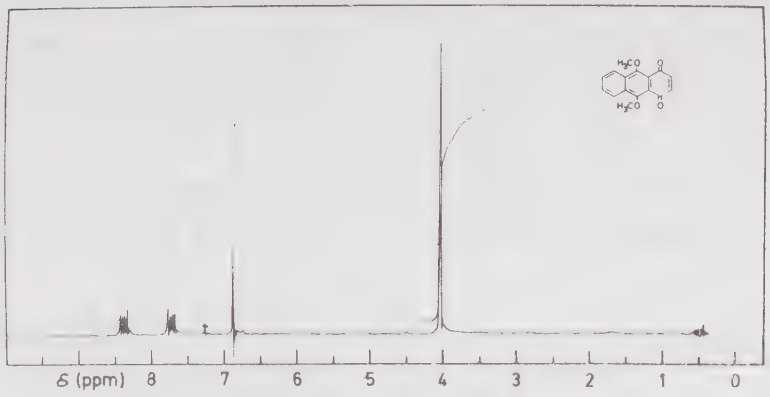
43 sehr unbefriedigend: Da die Substanz mit Palladium als Katalysator in gut lösenden Solvenzien keinen Wasserstoff aufnahm, mußte in Eisessig-Suspension hydriert werden. Nach 5 h (20°C, 1 at) waren erst 20 Proz. der theoretisch erforderlichen Wasserstoffmenge aufgenommen worden. Unter Einwirkung des Luftsauerstoffs färbte sich die teilhydrierte Lösung blau, wobei gleichzeitig eine in blauen Nadeln kristallisierende Verbindung ausfiel, vermutlich wieder ein 2.2'-Bianthryl-1.1'-chinon (45a).

Die Hydrierkurve bei Benutzung von Platin-Aktivkohle als Katalysator zeigte erwartungsgemäß nach Aufnahme der theoretisch erforderlichen Wasserstoffmenge nur einen sehr undeutlichen Knick, da bei Verwendung von Platinkatalysator offenbar auch der Aromat angegriffen wird. In der an der Luft reoxydierten Lösung konnten chromatographisch (Kieselgel, Chloroform) fünf Zonen nachgewiesen werden: Drei Inhaltsstoffe konnten identifiziert werden: Nicht umgesetztes Ausgangsmaterial 43 und 9.10-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (28), nicht getrennt von begleitendem 5.6.7.8-Tetrahydro-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (47). Bei Ansätzen im Gramm-Maßstab traten wieder Dimerisierungen zu 2.2'-Bianthryl-1.1'-chinonen (45a) in den Vordergrund, wodurch die Ausbeuten an 28 immer unter 10 Proz. lagen. Die Nebenprodukte gaben hier im Chromatogramm 8-10 gelbe, gelbgrün fluoreszierende Zonen, die sich an der Luft, besonders im Licht, schnell dunkelblau verfärbten.

Das chromatographisch gereinigte 9.10-Dimethoxy-1.4-

anthrachinon (28) enthielt noch das Tetrahydroderivat 47, von dem es leicht durch Kristallisation aus Methanol getrennt werden konnte: 47 ist darin leicht löslich, während 28 ausfällt.

Das reine 9.10-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (28) wurde durch massenspektroskopisch ermitteltes Molekulargewicht (268), IR-Spektrum (Carbonylbanden bei 1652 cm^{-1}, Methoxygruppen bei 1260 und 778 cm^{-1}), Elementaranalyse und NMR-Spektrum identifiziert: Die Methoxygruppen absorbieren bei 4.04 ppm; die olefinischen Protonen an C-2 und C-3 geben ein Singulett bei 6.88 ppm. Die Aromatprotonen an C-6,7 und C-5,8 spalten zu Quadrupletts bei 7.70 und 8.36 ppm auf (AA'BB'-Spektrum).

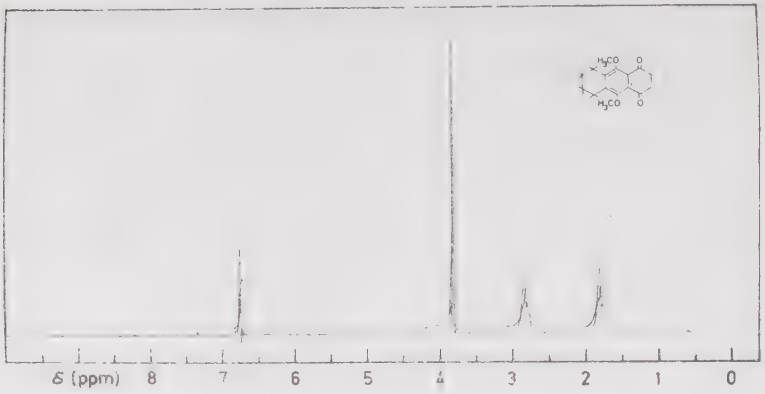


Abbild.5 100-MHz-NMR-Spektrum von 9.10-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (28) in Deuterochloroform

Auch 5.6.7.8-Tetrahydro-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon

(47) wurde durch spektroskopische und analytische Daten eindeutig definiert; Entmethylierung mit Bortrichlorid in Methylenchlorid gab 5.6.7.8-Tetrahydro-chinizarin (10), das durch chromatographischen Vergleich mit einem authentischen Präparat und durch sein IR-Spektrum identifiziert wurde.

Im NMR-Spektrum des 5.6.7.8-Tetrahydro-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinons (47) (Formel Seite 15) treten anstelle der Qadrupletts der aromatischen Protonen zwei nicht aufgelöste Multipletts bei 2.81 (4) und 1.78 (4) ppm.



Abbild.6 100-MHz-NMR-Spektrum von 5.6.7.8-Tetrahydro-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (47) in Deuterochloroform

Da die katalytische Abspaltung in 42 nur unbefriedigende Ausbeuten an 28 ergab, wurden andere Methoden zur selektiven Spaltung von Benzyläthern gesucht:

Mit Trifluoressigsäure [36] entstanden aus 42 bei Raumtemperatur sofort rostbraune Lösungen, in denen sich chromatographisch mehrere rötliche, orange fluoreszierende Zonen nachweisen ließen ; eine enthielt nach Aussehen und R_F-Wert offenbar Chinizarin (13); 28 konnte nicht nachgewiesen werden.

Bortrifluorid-Ätherat, als selektives Spaltungsreagenz für Benzyläther angegeben [37], erzeugte in einer Lösung von 1.4-Dibenzyloxy-9.10-dimethoxy-anthracen (42) in Chloroform sofort eine rotviolette Färbung. Die Lösung enthielt laut Chromatogramm die gleichen Spaltprodukte wie bei der Reaktion mit Trifluoressigsäure; 28 war nicht vorhanden. Beim Eintragen von 42 in konz. Schwefelsäure entstanden fast ausschließlich wasserlösliche Verbindungen; bei sehr kurzer Einwirkungsdauer konnte auch eine größere Anzahl chloroformlöslicher , sich unter Blaufärbung zersetzender Verbindungen extrahiert werden.

Erst die Ätherspaltung mit cobaltorganischen Verbindungen [38] fürte zum Erfolg: Die bei der Reaktion von n-Butylmagnesiumbromid mit wasserfreiem Cobaltchlorid nach

$$R\text{-}Mg\text{-}Br + CoCl_2 \longrightarrow R\text{-}Co\text{-}Br + MgCl_2$$

entstehende schwarze Verbindung zerlegte 42 (Formel S.15) nach der allgemeinen Reaktionsgleichung

$$R\text{-}OCH_2C_6H_5 + C_4H_9CoBr \longrightarrow R\text{-}OCoBr + CH_3C_6H_5 + C_4H_8$$

ohne Nebenreaktion und mit fast 100 proz. Ausbeute zum Cobaltkomplex, der mit verd. Salzsäure leicht zerlegt werden konnte und das in flachen Nadeln kristallisierende braune

1.4-Dihydroxy-9.10-dimethoxy-anthracen (48) (Formel S.15) ergab. Dieses ließ sich leicht mit Silberoxyd in Chloroform zu 28 oxydieren. Bei längerer Einwirkung des Silberoxyds entstand das Chinon nicht frei von Nebenprodukten, von denen eines als Chinizarin (13) identifiziert wurde. Ähnliche Entmethylierungen mit Silberoxyd wurden in der neueren Literatur beschrieben [39].

Mit dieser Reaktion war die von Chinizarin (13) über dessen Dibenzyläther 39, 1.4-Dibenzyloxy-9.10-dimethoxy-anthracen (42) und 1.4-Dihydroxy-9.10-dimethoxy-anthracen (48) führende 28-Synthese mit einer Gesamtausbeute von 47 Prozent (bezogen auf 13) erfolgreich abgeschlossen. Der Syntheseweg ist zusammenfassend auf Seite 15 wiedergegeben.

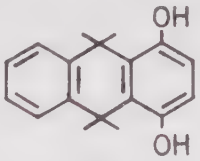
28 bildet kein Chinhydron: Aus äquimolaren Mengen 28 und 48 in Chloroform/Methanol kristallisierte nur ein wenig Hydrochinon enthaltendes Gemisch (NMR-Spektrum); die Banden in IR- und NMR-Spektrum des Gemisches sind gegenüber denen der reinen Komponenten nicht verschoben; im Elektronenspektrum ist keine Änderung der Absorption zu beobachten.

Eine genauere Untersuchung des bei der Hydrierung gefundenen 5.6.7.8-Tetrahydroxy-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (47) schien wünschenswert: Falls sich 47 zu dem entsprechenden cyclo-Trimeren umsetzen ließe, könnten an dieser Verbindung Entmethylierungsmethoden erprobt werden, da das zu erwartende cyclo-Tri-5.6.7.8-tetrahydro-chinizarin (12)

als Vergleichssubstanz zur Verfügung stand.

Das aus Methanol/Wasser in langen, farblosen Nadeln kristallisierende 1.4-Dihydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-9.10-dimethoxy-anthracen (49) (S.15) wurde aus 42 durch erschöpfende Hydrierung mit Platin auf Aktivkohle in Eisessig bei 50°C/1 at erhalten. Die Reaktion war erst nach fünf bis sechs Tagen beendet. Später stellte sich heraus, daß ein Zusatz von Palladium/Aktivkohle die Reaktionszeit auf zwei Tage verkürzte und zu reineren Produkten führte.

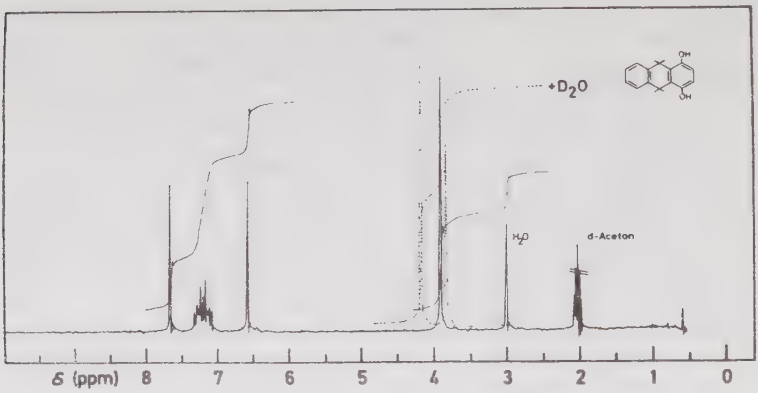
Die Wasserstoffaufnahme erfolgte mit Platin+Palladium/Aktivkohle in Methanol bei 60°C und 150 at Wasserstoffanfangsdruck sehr schnell. Ein hierbei in einer Ausbeute von 5 Proz. entstehendes, im Gegensatz zu 49 in Methanol schwer lösliches Nebenprodukt konnte als 1.4-Dihydroxy-9.10-dihydro-anthracen (50) identifiziert werden:



50

50 läßt sich im Hochvakuum unzersetzt sublimieren und gibt mit Eisenchloridlösung, wäßrigem Natriumhydroxyd oder konz. Schwefelsäure keine Färbung. Silberoxyd in Chloroform oxydiert 50 bei Raumtemperatur ohne Nebenreaktionen zu Anthrachinon-(1.4) (16), das chromatographisch abgetrennt und durch IR- und NMR-Spektrum identifiziert wurde. Die beiden Hydroxylgruppen geben im NMR-Spektrum ein mit Deuteriumoxyd verschwindendes Singulett bei δ = 7.67 ppm, die beiden

Protonen des hydrochinoiden Ringes ein Singulett bei δ = 6.59 ppm. Die nicht aufgelösten Multipletts bei δ = 7.2 ppm sind den Aromatprotonen, das scharfe Singulett bei δ = 3.93 ppm den olefinischen Protonen an C-9 und C-10 zuzuordnen.



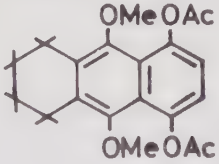
Abbild.7 100-MHz-NMR-Spektrum von 1.4-Dihydroxy-9.10-dihydro-anthracen (50) in Deuteroaceton

Hierdurch und durch die Elementaranalyse ist die Struktur 50 bewiesen.

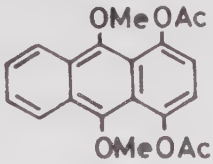
Eine Lösung von Natriumborhydrid in Diglyme, die mit wenig Palladium-dichlorid versetzt wurde [40], spaltete den Dibenzyläther 42 reduktiv ebenfalls zu 49. Diese Reaktion bietet gegenüber der katalytischen Hydrierung unter Druck jedoch keinen Vorteil.

Aus den ätherischen Lösungen der Chinone 28 und 47 entstanden beim Schütteln mit wäßriger Natriumdithionitlösung die entsprechenden Hydrochinone 48 und 49. So gewon-

nenes 1.4-Dihydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-9.10-dimethoxy-anthracen (49) ließ sich leicht mit Acetanhydrid/Perchlorsäure in das Acetat 51 überführen, während bei 1.4-Dihydroxy-9.10-dimethoxy-anthracen (48) überwiegend Zersetzung unter Bildung dunkler löslicher Produkte eintrat. 1.4-Diacetoxy-9.10-dimethoxy-anthracen (52) war jedoch durch reduzierende Acetylierung mit Acetanhydrid und Zink in Pyridin aus dem Chinon 28 leicht zugänglich. Beide Leukoacetate kristallisieren gut, lassen sich im Hochvakuum unzersetzt sublimieren und haben hohe Schmelzpunkte.

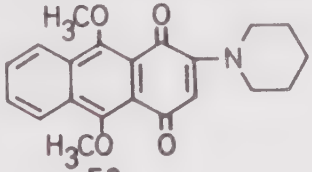


51



52

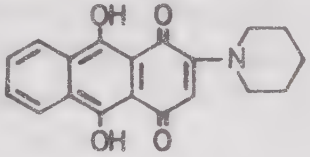
Piperidin in Pyridin reagiert mit 9.10-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (28) sehr schnell zum 2-Piperidino-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (53), einer nicht kristallisierenden, braunen Verbindung, die sich im Hochvakuum unzersetzt destillieren läßt und in organischen Lösungsmitteln, auch Petroläther und Cyclohexan, äußerst leicht löslich ist.



53

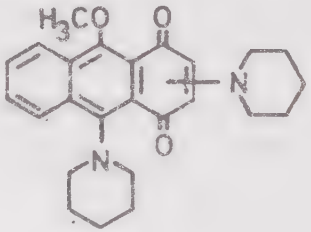
53 wurde durch sein NMR-Spektrum und die Elementaranalyse charakterisiert.

Ließ man die Lösung von 9.10-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (28) in Pyridin/Piperidin vor der Aufarbeitung längere Zeit an der Luft stehen, so konnte chromatographisch eine größere Anzahl von Produkten getrennt werden: Der Inhaltsstoff einer intensiv weinroten Zone wurde durch Vergleich mit authentischer Substanz (IR- und NMR-Spektrum, R_F-Wert) als 2-Piperidino-chinizarin (54) identifiziert. 53 war anscheinend nur noch in ganz geringen Mengen vorhanden und konnte nicht aufgefunden werden.



54

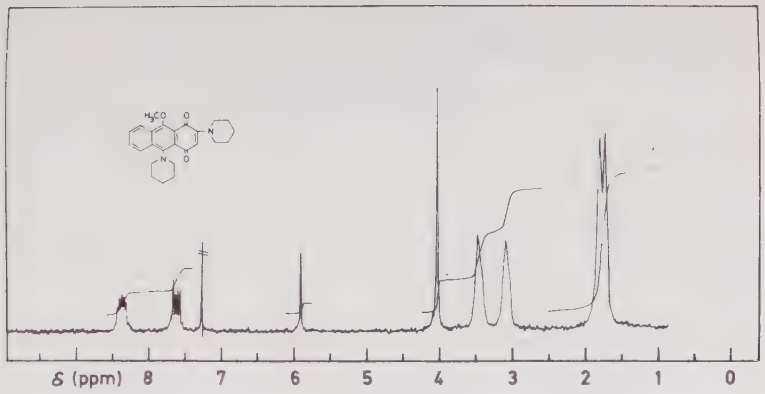
Aus dem Eluat einer intensiv gelbbraunen Zone kristallisierte das bisher nicht beschriebene, durch Elementaranalyse, NMR- und Massenspektrum identifizierte 2.10-Dipiperidino-9-methoxy-1.4-anthrachinon (oder 2.9-Dipiperidino-10-methoxy-1.4-anthrachinon) (55) in rotbraunen sechseckigen Plättchen.



55

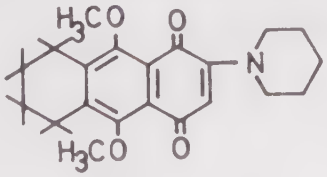
Vier Singuletts im "Aliphatenbereich" des NMR-Spektrums sind zwei unterschiedlichen Piperidino-Gruppen zuzuordnen: s δ = 1.72 (6) ppm; s 1.80 (6); s 3.09 (4); s 3.48 (4); die

Methoxyl-Gruppe erscheint als Singulett bei 4.02 (3) ppm, das Singulett des Protons an C-3 (bzw.C-2) bei 5.90 (1) ppm. Die Quadrupletts der Protonen an C-5.6.7.8 liegen bei 7.6 (2) und 8.34 (2) ppm. Es konnte nicht entschieden werden, ob 55 C-2 oder C-3 substituiert ist.



Abbild.8 100-MHz-NMR-Spektrum von 2.10-Dipiperidino-9-methoxy-1.4-anthrachinon (55) in Deuterochloroform

5.6.7.8-Tetrahydro-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (47) bildete mit Piperidin in Pyridin ausschließlich 2-Piperidino-5.6.7.8-tetrahydro-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (56). 56 ist wie 53 in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden und ließ sich im Hochvakuum unter geringer Zersetzung destillieren.



56

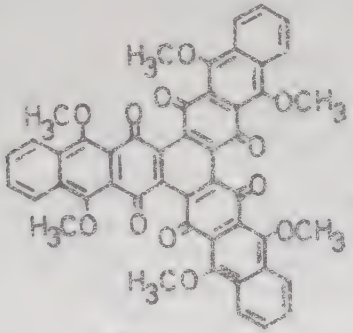
b) Dimerisierung und cyclo-Trimerisierung von 9.10-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (28)

Aus einer Suspension von 9.10-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (28) und 1.4-Dihydroxy-9.10-dimethoxy-anthracen (48) in wenig Piperidin enthaltendem Äthanol schied sich in der Wärme langsam ein dunkelbrauner, an der Kolbenwand haftender, pulvriger Niederschlag ab, der chromatographisch in zwei Haupt- und fünf Nebenzonen getrennt wurde; die Nebenzonen enthielten nur sehr wenig Substanz und wurden nicht untersucht.

Aus der von ungelösten Anteilen befreiten piperidinhaltigen Mutterlauge wurden chromatographisch zahlreiche gelbe und rote Inhaltsstoffe abgetrennt, von denen zwei als Ausgangsmaterial 28 und 2-Piperidino-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (53) identifiziert, die anderen nicht untersucht wurden.

Bei Chromatographie des aus der Reaktionslösung ausgefallenen Niederschlages aus Chloroform an Kieselgel bildete sich eine schnell wandernde orangegelbe Hauptzone, deren Inhaltsstoff sich gut in Chloroform löste. Sein NMR-Spektrum in der noch besser lösenden Trifluoressigsäure zeigt nur drei Signalgruppen: Zwei Quadrupletts vom AA'BB'-Typ bei δ = 8.54 und 7.94 ppm und ein Singulett bei δ = 4.48 ppm im Intensitätsverhältnis 1:1:3; danach konnte es sich nur um eine rotationssymmetrische Verbindung handeln. Da die Summenformel durch hochauflösende Massenspektroskopie zu $C_{48}H_{30}O_{13}$ bestimmt wurde, konnte nur das gesuchte cyclo-

Tri-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (57) vorliegen.



57

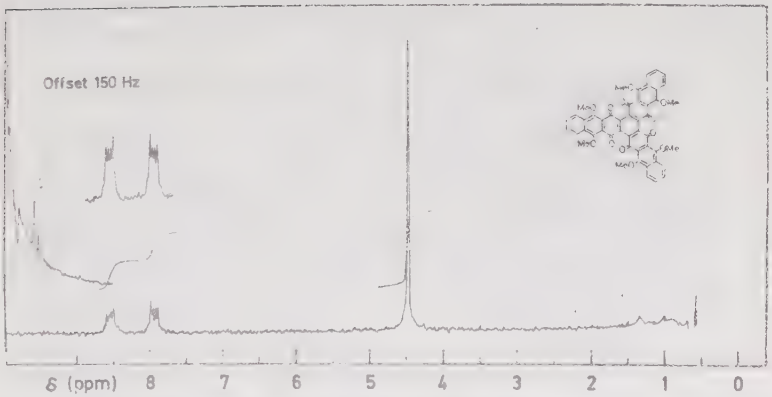


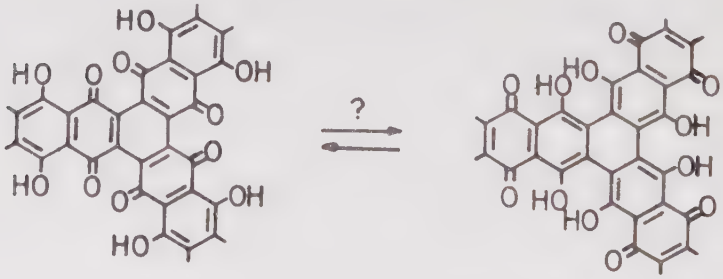
Abbildung 400-MHz-NMR-Spektrum von rein-Tri-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (57) in Trifluoressigsäure

Die Analysenzahlen stimmen mit den berechneten Werten überein. 57 absorbiert im Sichtbaren mit 442 nm um 24 nm längerwellig als 9.10-Dimethoxy-anthrachinon-(1.4) (28).

57 kristallisierte aus Dioxan in orangeroten Prismen, die sich ab 320°C dunkel färbten und bei 353°C unter Zer-

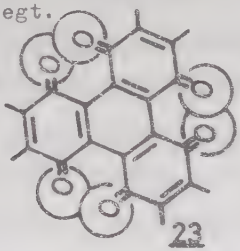
setzung schmolzen. 57 ist schwerlöslich in Benzol, gut löslich in heißem Chloroform oder Dioxan und sehr leicht löslich in Trifluoressigsäure. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rostrot, wird schnell violett und dann nach wenigen min stahlblau.

Im IR-Spektrum von cyclo-Tri-1.4-anthrachinon (18) wird die Carbonylbande zu einem Doppelpeak aufgespalten, was bisher durch sterische Hinderung der Carbonylgruppen erklärt wurde; auch im IR-Spektrum des Triphthaloylbenzols (6) ist die Carbonylbande aufgespalten. Der Doppelpeak fehlt bei cyclo-Tri-naphthazarin (9) und cyclo-Tri-5.6.7.8-tetrahydro-chinizarin (12), was hier durch Annahme einer 1.4 - 9.10-Chinon-Tautomerie erklärt werden könnte:

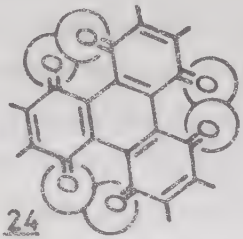


Da aber bei 57 diese Tautomerie nicht möglich ist, in seinem IR-Spektrum aber dennoch nur eine einzige Carbonylbande bei 1660 cm^{-1} auftritt, scheint der Doppelpeak im Spektrum von 18 durch andere Gründe verursacht zu werden: Von cyclo-Tri-1.4-anthrachinon (18) und seinen Derivaten sind vier Atropisomere denkbar. Die Form 24 mit sechs gleichwertigen Carbonylgruppen sollte im IR-Spektrum nur eine Carbonylbande geben, während von 23 zwei zu erwarten wären.

Voraussetzung ist, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit von 23 in 24 klein ist, bzw. genügend 23 im Gleichgewicht mit 24 vorliegt.

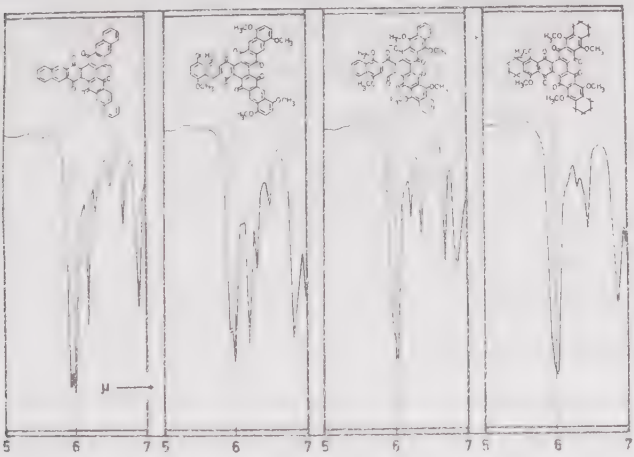


23



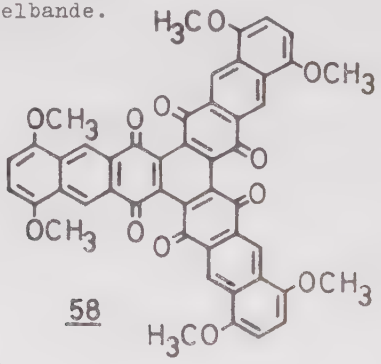
24

Nach dieser Annahme müßte 18 in der Form 23 vorliegen oder zumindest 23 in Mischung mit 24 enthalten, während seine Derivate 12 und 57, und cyclo-Tri-naphthazarin (9) überwiegend nur in der Form 24 existieren.



Abbild.10 Carbonylbanden von cyclo-Tri-1.4-anthrachinon (18), cyclo-Tri-5.8-dimethoxy-1.4-anthrachinon (58), cyclo-Tri-9.10-dimethoxy-1,4-anthrachinon (57) und cyclo-Tri-5.6.7.8-tetrahydro-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (75) in Kaliumbromid

Der Grund für diesen Unterschied könnte in einer durch die 9.10-Substituenten bedingten zusätzlichen sterischen Hinderung (" Stützeffekt ") liegen. Die cyclo-Trimeren von 5.8-disubstituierten 1.4-Anthrachinonen sollten daher wieder Carbonyl-Doppelbanden ergeben, da hier durch den größeren Abstand der Substituenten vom Symmetriezentrum sterische Effekte entfallen. Das IR-Spektrum des später synthetisierten cyclo-Tri-5.8-dimethoxy-1.4-anthrachinon (58) bestätigte diese Annahme: Man findet bei 1672 cm^{-1} eine Carbonyl-Doppelbande.



58

1 c) Entmethylierung von cyclo-Tri-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (57)

Die Entmethylierung von cyclo-Tri-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (57) mit Bortrichlorid in Methylenchlorid gab als Hauptprodukt eine aus Nitrobenzol in braunvioletten Nädelchen kristallisierende Verbindung, deren Elementaranalyse jedoch einen für cyclo-Tri-chinizarin (15) zu kleinen Kohlenstoffwert ergab. Bei der erneuten Methylierung des Abbauproduktes mit p-Toluolsulfonsäure-methyl-

ester/Natriumcarbonat in 1.2.3-Trichlorbenzol entstand nicht wieder 57, sondern ein Gemisch aus mindestens drei verschiedenen gelben, schwer zu trennenden Verbindungen. NMR-Spektren konnten wegen zu geringer Löslichkeit in Chloroform auch bei 55°C nicht aufgenommen werden.

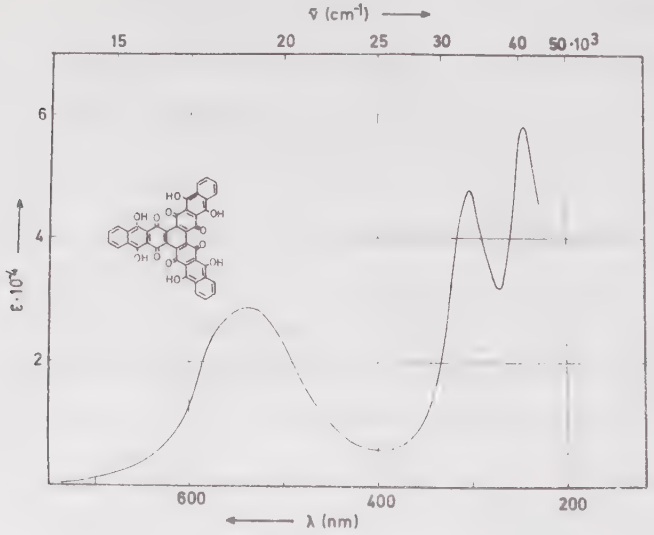
Mit Aluminiumtribromid in Chloroform entstand aus 57 sofort eine indigoblaue Lösung, aus der nach Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure chromatographisch fünf blaue und rote Zonen abgetrennt werden konnten. Die Zonen mit größerem R_F-Wert enthielten nach den NMR-Spektren ihrer Inhaltsstoffe noch teilmethylierte Verbindungen (Signale im Bereich um δ = 4 ppm). Die am langsamsten laufende Zone enthielt 2 Prozent (bezogen auf eingesetztes 57) eines Entmethylierungsproduktes, dessen Analysenzahlen auf cyclo-Tri-chinizarin (15) paßten.

Da die Löslichkeit des Entmethylierungsproduktes in Chloroform zu gering war, um ein NMR-Spektrum aufzunehmen, wurde versucht, die Konstitution durch Rückverwandlung in 57 zu beweisen, und zu dem Zweck das Entmethylierungsprodukt mit p-Toluolsulfonsäure-methylester/Natriumcarbonat in 1.2.3-Trichlorbenzol methyliert. Eine der beiden aus der Reaktionsmischung nach Filtration über Aluminiumoxyd isolierten Verbindungen stimmte im IR-Spektrum und R_F-Wert mit 57 überein und war demnach mit diesem identisch.

Damit war bewiesen, daß das aus 57 erhaltene im Chromatogramm langsam wandernde Entmethylierungsprodukt ganz oder zum großen Teil aus cyclo-Tri-chinizarin (15) bestand.

Die andere bei der Methylierung entstandene Verbindung gab im Massenspektrum keinen auf die Summenformel $C_{48}H_{30}O_{12}$ passenden Molekülpeak und entstammte entweder einer Beimengung des eingesetzten 15 oder ist aus diesem durch eine Nebenreaktion bei der Methylierung entstanden.

15 löst sich schwer in Chloroform, leicht in heißem Nitrobenzol mit intensiv blauvioletter Farbe; beim Verdünnen der 15-Lösung in Nitrobenzol mit Benzol erhält man blauschwarzes amorphes 15 in nicht bis 360°C schmelzenden Flocken. 15 löst sich in konz. Schwefelsäure beständig tintenblau; äthanolische Natriumhydroxydlösung wird schwach blau angefärbt. Die Lösung in Trifluoressigsäure ist tief violett; Pyridin löst violett, auf Zusatz von Tetrabutylammoniumhydroxyd tintenblau.



Abbild.11 Absorptionsspektrum von cyclo-Tri-chinizarin (15) in Methylenchlorid

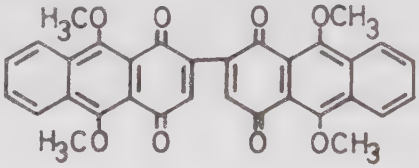
Mit der Synthese des cyclo-Tri-chinizarins (15) war ein Teilproblem dieser Arbeit gelöst. Das nach den oben beschriebenen Methoden in einer Gesamtausbeute von 0.1 Prozent zugängliche 15 zeigt die erwarteten Eigenschaften: Es schmilzt nicht bis 360°C, ist blauschwarz gefärbt und damit dunkler als das braunrote 2.2'-Bichinizarinyl (14), und in organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

cyclo-Tri-chinizarin (15) ist unter den Bedingungen der 2.2'-Bichinizarinyl-Synthese nicht beständig; Schon nach wenigen Minuten bilden sich aus cyclo-Tri-chinizarin (15) in Äthanol/Piperidin chromatographisch nachweisbare violette Umsetzungsprodukte.

Am unerwartet leicht löslichen cyclo-Tri-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (57) wäre eventuell eine Spaltung der optischen Isomeren möglich, vielleicht über EDA-Komplexe wie bei der Trennung von Hexahelicen [43]. Da die Trennung aber größere Mengen an 57 erfordern würde, als nach der bisherigen Methode leicht zugänglich sind, wurde versucht, durch Variation der Trimerisierungsbedingungen die Ausbeute an 57 zu steigern. Mit anderen Lösungsmitteln oder Aminen, die andere Chinone in guter Ausbeute trimerisieren, konnte jedoch die mit Äthanol/Piperidin erreichte Ausbeute von 12 Prozent nicht überboten werden: Piperidin in Pyridin gab neben 53 nur 2 Proz. Dimeres (59), N-Methyl-cyclohexylamin [44] in Äthanol 19 Proz. 59, 9 Proz. 57 und eine große Anzahl von Nebenprodukten. 0.01 n äthanolische Kalilauge und n-Tetrabutyl-ammoniumhydroxyd verwandten 2c sehr leicht zu braunen, in Äthanol leicht löslichen Verbindungen.

1 d) 9.10;9'.10'-Tetramethoxy-2.2'-bianthra-1.4;1'.4'-**dichinon** (59)

Die bei der Isolierung von cyclo-Tri-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (57) anfallende zweite gelbe Hauptzone enthielt nach Elementaranalyse, hochaufgelöstem Massenspektrum und NMR-Spektrum 9.10;9'.10'-Tetramethoxy-2.2'-bianthra-1.4;1'.4'-**dichinon** (59), das zu 36 Proz. d. Th. entstanden war.

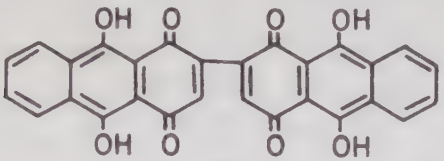


59

59 kristallisiert aus Nitrobenzol oder m-Kresol in orangegelben flachen Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure leuchtend violett lösen und ab 275°C unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung zeigt ein eigentümliches Löslichkeitsverhalten: Aus Kresol ausgefallene Nadeln färben Trifluoressigsäure auch nach längerem Stehen kaum an. Verdampft man jedoch die sehr verdünnte Lösung von 59 in Chloroform schnell zur Trockene, so erhält man ein mikrokristallines Präparat, das spielend leicht von Trifluoressigsäure aufgenommen wird.

Der R_F-Wert des Dimeren 59 ist auf Kieselgel in Chloroform kleiner als der des cyclo-Trimeren 57, obwohl dessen Molekulargewicht um 50 Prozent größer ist. Mit steigendem Methanolzusatz nähern sich die beiden R_F-Werte, und schließlich läuft 59 geringfügig schneller als 57.

Die zur Bestätigung der Struktur 59 durchgeführte Entmethylierung sollte durch Tautomerisierung des zuerst entstehenden 9.10;9'.10'-Tetrahydroxy-2.2'-bianthra-1.4;1'.4'-**dichinon** (60) 2.2'-Bichinizarinyl (14) ergeben.



60

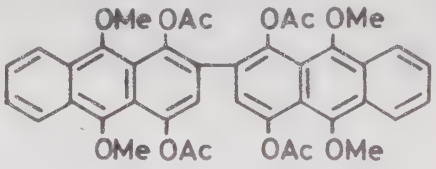
Mit Bortrichlorid in Methylenchlorid entstand jedoch eine 12 Prozent Chlor enthaltende braunviolette, auch in heißem Nitrobenzol schwerlösliche Verbindung bisher unbekannter Struktur: Wegen zu geringer Löslichkeit bzw. zu geringer Flüchtigkeit konnten weder NMR- noch Massenspektren aufgenommen werden; chemische Untersuchungen wurden bisher nicht durchgeführt.

Das aus 59 bei der Spaltung mit Bortrifluorid-Ätherat erhaltene Produkt bestand laut IR-Spektrum aus einem Gemisch von 14 mit nicht umgesetzten Ausgangsmaterial 59: Das IR-Spektrum des Entmethylierungsproduktes konnte aus den Einzelspektren graphisch durch Addition reproduziert werden.

Aluminiumtrichlorid als Suspension in Chloroform spaltete ohne Nebenreaktion zu einem Farblack, der nach Hydrolyse mit Salzsäure IR-spektralreines 2.2'-Bichinizarinyl (14) ergab. Dadurch war die in schwerlöslichen gelben Na-

deln kristallisierende Verbindung zweifelsfrei als 9.''; 9'.10'-Tetramethoxy-2.2'-bianthra-1.4;1'.4'-dichinon (59) identifiziert.

59 läßt sich mit Acetanhydrid und Zinkstaub in Pyridin leicht zum Leukoacetat 61 reduzieren.



61

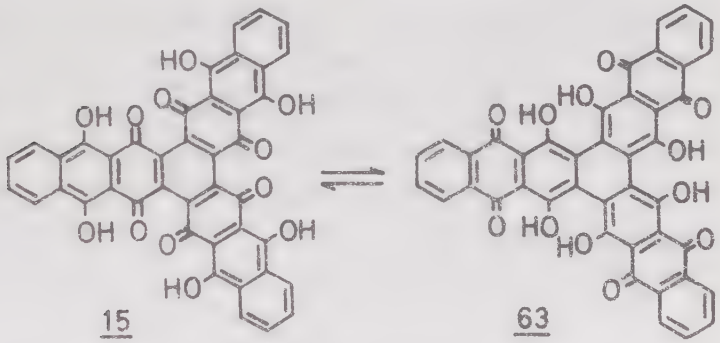
61 bildet blaß gelbgrüne stäbchenförmige Kristalle, die auch in festem Zustand stark hellblau fluoreszieren und sich erstaunlicherweise selbst in siedendem Chlorbenzol kaum lösen und bei 340°C schmelzen; die Analysendaten stimmen mit den berechneten Werten überein.

2 Methylierung von 2.2'-Bichinizarinyl (14)

13 62

Das Tautomere 62 des Chinizarins (13) hat als 1.4-Anthrachinon-Derivat ein erheblich größeres Oxydationspotential als das 9.10-Anthrachinon-Derivat 13; d.h., an einem Tautomeren-Gleichgewicht 13 ⇌ 62 kann 62 nur in sehr geringem Ausmaß beteiligt sein. Alle thermodynamisch ge-

steuerten Umsetzungen der Hydroxylgruppen (z.B.Acetylierung) führen praktisch allein zum Derivat von 13. Gleiches gilt für kinetisch gesteuerte Umsetzungen (z.B. Verätherungen); nicht ohne weiteres jedoch für Chinizarinderivate, bei denen aus sterischen oder elektronischen Gründen die Umsetzung der Hydroxyle des energieärmeren Tautomeren erschwert ist. In solchen Fällen ist damit zu rechnen, daß (z.B. bei der Methylierung) in mehr oder weniger großer Menge auch der Methyläther des energiereicheren Tautomeren entsteht.

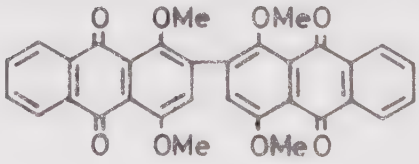


15 63

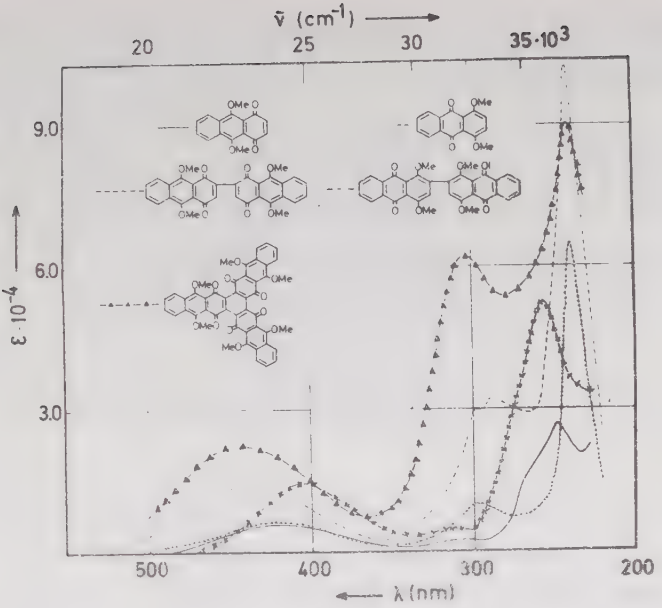
Beim cyclo-Trichinizarin sollte das Tautomere 63 mit sechs π-Elektronensextetts erheblich stabiler sein als 15 mit nur vier Sextetts, und daher in Lösung dominieren. Die Methylierung der Hydroxyle von 63 ist im Vergleich zu 15 sicher sterisch erheblich erschwert, und da sie kinetisch gesteuert wird, war zu erwarten, daß der Methyläther des energiereicheren Tautomeren 15 entsteht, was bei der oben geschilderten Methylierung von cyclo-Trichinizarin (15) ja auch der Fall war.

Bei der thermodynamisch gesteuerten Acetylierung des 2.2'-Bichinizarinyls entsteht allein das Acetat von 14 , das demnach in Lösung dominiert [13,76,77]. Und Analoges war auch bei der kinetisch gesteuerten Methylierung zu erwarten, da die Methylierungsgeschwindigkeiten von 14 und 60 sicher nicht sehr differieren.

Die Methylierung von 2.2'-Bichinizarinyl (14) gelang mit Dimethylsulfat und Kaliumhydroxyd in feuchtem Dioxan, und gab allerdings nur zu 10 Prozent einen zitronengelben, kristallisierten Tetramethyläther; dem NMR-Spektrum nach 64. Er ist im Gegensatz zum orangeroten 59 leicht in Chloroform löslich, hat, wie zu erwarten, ein kleineres Oxydationspotential und ist im Elektronenspektrum dem Chinizarindimethyläther (36) ähnlich, während das Spektrum von 59 dem von 28 gleicht.



64

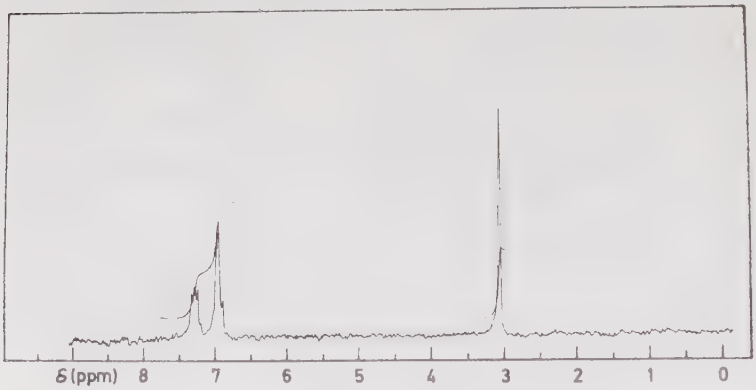


Abbild.12 Absorptionsspektren in Methylenchlorid von ·····Chinizarin-dimethyläther (36), ——— 9.10-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (28), -x-x- 2.2′-Bichinizarinyl-tetramethyläther (64), - - - - 9.10;9′.10′-Tetramethoxy-2.2′-bianthra-1.4;1′.4′-dichinon (59) und -▲-▲-▲ cyclo-Tri-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (57)

Die Hauptmenge der bei der Methylierung von 14 entstandenen sehr zahlreichen rotbraunen und gelben Nebenprodukte wurde an Aluminiumoxyd adsorbiert; diese Verbindungen enthielten demnach Hydroxylgruppen, möglicherweise durch alkalischen Chinonabbau [41] sogar Carboxylgruppen.

Aus der nicht an Aluminiumoxyd adsorbierbaren Fraktion

konnte neben 64 zu 10 Prozent eine in der Kälte in fast allen Lösungsmitteln unlösliche Substanz isoliert werden. Die aus Trifluoressigsäure ockergelb kristallisierenden Nadeln schmolzen bei 365°C und gaben im gleichen Lösungsmittel ein nur aus zwei Signalgruppen für aromatische Protonen und einem Methoxyl-Singulett bestehendes NMR-Spektrum (m δ = 8.18 (2); m 7.86 (3); s 3.93 (3) ppm).

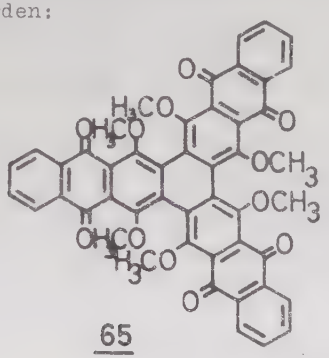


Abbild.13 100-MHz-NMR-Spektrum von cyclo-Tetra-chinizarin-tetramethyläther (70) in Trifluoressigsäure bei 40°C

Die Verbindung löst sich gut in heißem Nitrobenzol und heißer Trifluoressigsäure; konz. Schwefelsäure löst beständig johannisbeerrot. Die Verbindung wird im folgenden als "hochschmelzender Methyläther" bezeichnet.

Aus dem NMR-Spektrum kann angesichts der Bildungsreaktion nur eine rotationssymmetrische Molekülstruktur abge-

leitet werden. Der naheliegende Gedanke an cyclo-Tri-chinizarin-hexamethyläther in der 9.10-Chinonform 65 mußte verworfen werden:



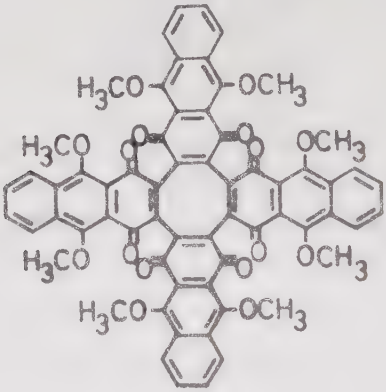
65

Da 57 im Massenspektrometer einen Molekülpeak ergibt, ist nicht zu erwarten, daß das isomere 9.10-Chinon 65 wesentlich weniger flüchtig sein sollte. Der "hochschmelzende Methyläther" war jedoch im Massenspektrometer auch bei 400°C nicht merklich flüchtig. Die Bildung von 65 aus 2.2'-Bichinizarinyl (14) setzt auch anwesendes Chinizarin (13) voraus, das sich aus 14 erst durch eine bisher unbekannte Spaltungsreaktion gebildet haben müßte. Auch liegt der aus vier Ansätzen durch mehrfache Kontrolle gefundene Wert der Elementaranalyse weit über den für 65 berechneten Daten.

Eine Artefakt-Bildung bei der Umkristallisation aus Trifluoressigsäure kann ausgeschlossen werden, da gut mit Chloroform gewaschenes Rohprodukt sich im IR-Spektrum und den sonstigen Eigenschaften nicht vom umkristallisierten Produkt unterscheidet. Schließlich wäre für cyclo-Tri-chinizarin-hexamethyläther (65) im NMR-Spektrum ein Protonen-

Intensitätsverhältnis von m (1) : m (1) : s (3) zu erwarten, während 1: 2: 3 gefunden wurde.

Durch Dimerisierung zweier Moleküle 2.2'-Bichinizarinyl (14) und Verätherung könnte sich ein cyclo-Tetra-chinizarinoktamethyläther (66a) gebildet haben, der als Derivat des Cyclooctatetraens stark gewinkelt und daher durch Verschachtelung der Moleküle schwerlöslich sein könnte.

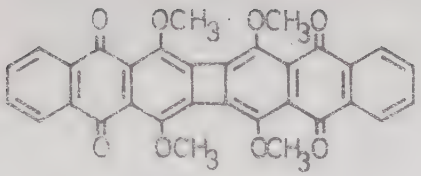


66a

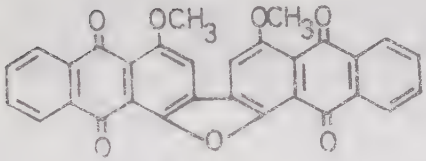
b :OH statt OCH_3

Der bei der Methoxylgruppenbestimmung gefundene Wert ist jedoch um nahezu 100 Prozent kleiner als der für 66a geforderte, daher scheidet auch diese Formel aus.

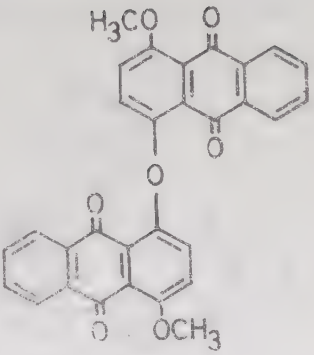
Strukturen wie 67, 68 und 69 stimmen entweder nicht mit den Ergebnissen der Elementaranalyse überein oder sollten ein anderes NMR-Spektrum ergeben.



67



68



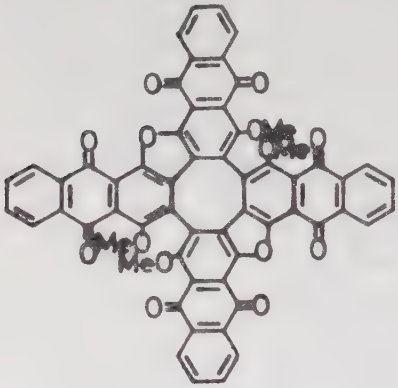
69

Von den drei Verbindungen wäre außerdem eine dem 2.2'-Bichinizarinyl-tetramethyläther (64) bzw. 9.10;9'.10'-Tetramethoxy-2.2'-bianthryl-1.4;1'.4'-dichinon (59) vergleichbare Löslichkeit und eine zur Aufnahme eines Massenspektrums ausreichende Flüchtigkeit zu erwarten.

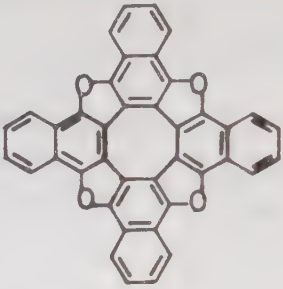
Dagegen passen die C-, H-Werte und der Methoxylgehalt des "hochschmelzenden Methyläthers" gut auf eine Verbindung der Konstitution 70 , die die Schwerlöslichkeit und Schwerflüchtigkeit des "hochschmelzenden Methyläthers" verständlich machen würde. Gegen 70 spricht das NMR-Spektrum, nach dem das Intensitätsverhältnis von Aromat- und Methoxylprotonen 1: 2: 3 ist, während es für 70 2: 2: 3

Cyclo-tetramere Verbindungen ähnlichen Typs wie 70 sind schon bekannt. So isolierte H.-E. Högberg [42] bei der Ein-

wirkung von Säuren auf Naphthochinon/Naphthohydrochinon-Gemische das Tetranaphthylen-(5.6-bcd:11.12-b'c'd':17.18-b"c"d":23.24-b"' c"' d"')-tetrafuran (71).



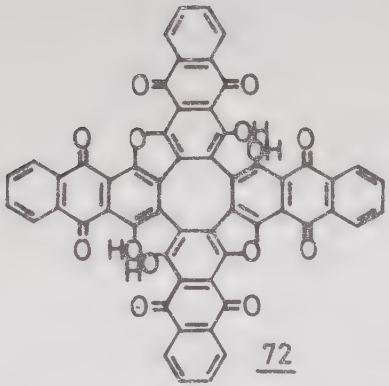
70



71

Der "hochschmelzende Methyläther" läßt sich durch Bortrichlorid in Methylenchlorid leicht entmethylieren. Dabei entsteht ein orangerotes Produkt, das sich im Gegensatz zum Ausgangsmaterial nicht mehr in Trifluoressigsäure löst und aus heißem Nitrobenzol in großen flachen Nadeln fällt. Diese lösen sich eosinrot in konz. Schwefelsäure; wäßriges Natriumhydroxyd bildet ein in Wasser mit blauvioletter Farbe schwer lösliches Salz. Aus der sehr verdünnten Chloroformlösung wird das Entmethylierungsprodukt unter Farblackbildung an Aluminiumoxyd adsorbiert; demnach sind noch Hydroxylgruppen im Molekül enthalten. Alkalische Dithionitlösung nimmt die Verbindung leicht auf; aus der dunkelgelben Küpe wird das Entmethylierungsprodukt durch Luftoxydation zurückgebildet. Unter Berücksichtigung der Elementar-

analyse wäre ein Trifuransystem der Konstitution 72 möglich.



72

Der gefundene Wasserstoffgehalt liegt allerdings 0.55 Prozent über dem berechneten Wert. Die Bestimmung des Molekulargewichtes gelang nicht: Das Entmethylierungsprodukt ist im Massenspektrometer nicht flüchtig; für osmometrische Messungen waren "hochschmelzender Methyläther" und Entmethylierungsprodukt zu schwer löslich, auch die Bestimmung des Molekulargewichtes nach Rast scheiterte an der fehlenden Löslichkeit in Campher.

Die schlechten Ausbeuten an 2.2'-Bichinizarinyl-tetramethyläther (64) und dem cyclo-Tetrameren (70) bzw. die Vielzahl der Nebenprodukte bei der Methylierung können mehrere Ursachen haben: Neben teilmethylierten 2.2'-Bichinizarinylen sind durch die Einwirkung von Alkali auf 14 Radikal-Anionen zu erwarten [45], die zu weiteren Reaktionen befähigt sind. Eventuell können auch Verätherungen

mit dem als Lösungsmittel eingesetzten Dioxan eintreten, ähnlich zu Reaktionen mit Tetrahydrofuran [46].

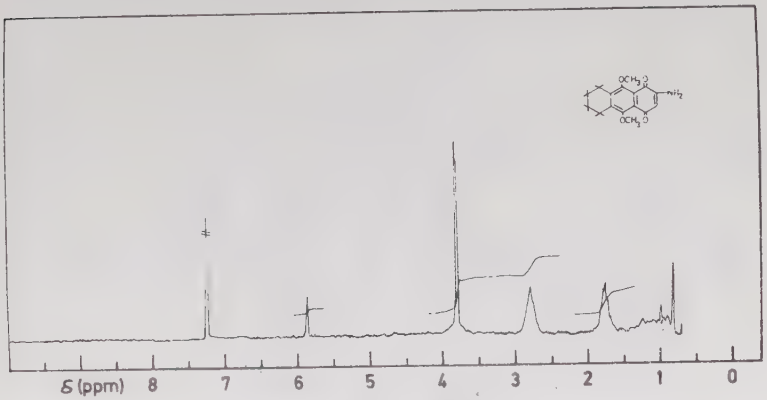
3 Dimerisierung und cyclo-Trimerisierung von 5.6.7.8-Tetrahydro-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (47)

In Äthanol/Piperidin ließ sich 47 analog der Trimerisierung von 9.10-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (28) nicht umsetzen: Während aus 28 36 Prozent Dimeres (59), 12 Prozent cyclo-Trimeres und 22 Prozent Piperidin-Addukt (53) entstanden, bildeten sich aus 47 nur 48 Prozent d.Th. 5.6.7.8-Tetrahydro-9.10-dimethoxy-2-piperidino-1.4-anthrachinon (56); Dimeres oder cyclo-Trimeres entstanden nicht.

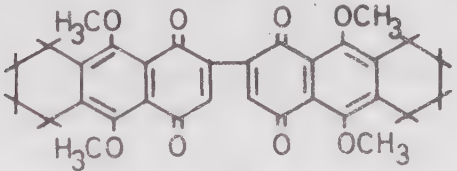
In der Annahme, daß ein Lösungsmittel mit höherer Dielektrizitätskonstanten möglicherweise gebildte Anionen oder Radikal-Anionen besser stabilisieren und dadurch eine leichtere Reaktion ermöglichen würde, ließ man 47 im Gemisch mit seinem Hydrochinon (49) in Formamid reagieren.

Aus der erst gelben, dann braun gewordenen Reaktionslösung konnte nur ein einziges Umsetzungsprodukt in größerer Menge isoliert werden: Der in Methanol gut lösliche Inhaltsstoff der im Chromatogramm mit kleinerem R_F-Wert als unverändertes Ausgangsmaterial 47 laufenden orangegelben Hauptzone gab ein auf die Struktur des 5.6.7.8;5'.6'.7'.8'-Oktahydro-9.10;9'.10'-tetramethoxy-1.4;1'.4'-dichinon (73) passendes NMR-Spektrum: Zwei Multipletts bei δ = 2.79 (4) und 1.77 (4) ppm, zwei nicht ganz getrennte Singuletts bei 3.80 (6) ppm, die auf Zusatz von Trifluoressigsäure

auseinanderrückten, und ein Singulett bei 5.85 (1) ppm.



Abbild.14 100-MHz-NMR-Spektrum von 2-Amino-9.10-dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1.4-anthrachinon (74a) in Deuterochloroform

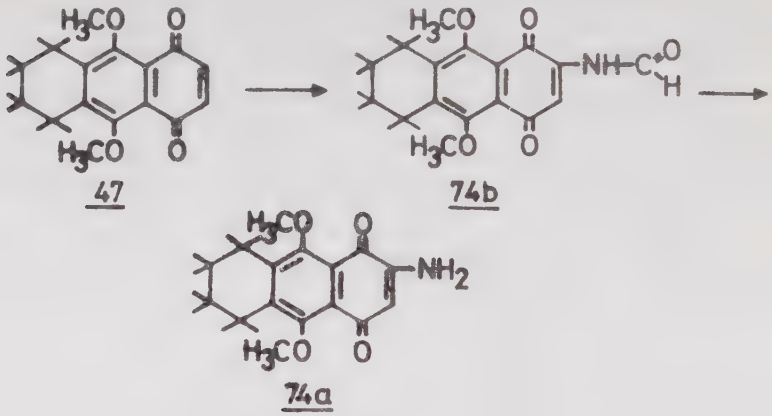


73

Bei der Elementaranalyse wurden jedoch 4.75 Proz. Stickstoff gefunden. Mit dem massenspektroskopisch ermittelten Molekulargewicht (287) und den übrigen Ergebnissen der Elementaranalyse ist nur die Struktur eines 2-Amino-9.10-dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1.4-anthrachinon (74a) vereinbar. Eigentümlich ist, daß die Protonen am Stickstoff kein sichtbares NMR-Signal ergeben, auch nicht auf Zusatz von Trifluoressigsäure.

Für die Bildung von 74a war entweder ein geringer Wasser-

gehalt des eingesetzten Formamids (p.A.-Qualität) verantwortlich, wodurch Ammoniak entstehen und sich an 47 anlagern könnte, oder das durch direkte Addition von Formamid an 47 und nachfolgende Oxydation entstandene Formylamino-Derivat 74b wurde bei der Aufarbeitung zu 74a gespalten.



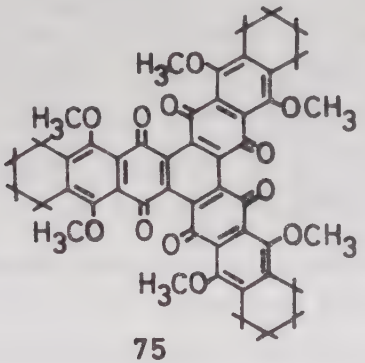
47 74b 74a

Die aus der Reaktionslösung abgetrennten zahlreichen gelben und braunen Nebenprodukte entstanden nur in geringer Menge und wurden nicht untersucht.

Tetrabutylammoniumhydroxyd färbte die Suspension von 47 in Äthanol schnell braun und schwarzgrün. Im Gegensatz zu dem unter ähnlichen Farberscheinungen reagierenden 9.10-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (28) schied sich hier aber ein mikrokristalliner gelber Bodenkörper aus.

Das von der Mutterlauge abgesaugte und aus Äthanol/Chloroform umkristallisierte Produkt - nach Elementaranalyse und NMR-Spektrum cyclo-Tri-5.6.7.8-tetrahydro-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (75) -, das zu 20 Prozent der Theorie entstanden war, löste sich nicht in Methanol, gut dagegen in Benzol und Chloroform. Das Trimere 75 ist in Trifluor-

essigsäure sehr leicht mit gelber Farbe löslich und wird von konz. Schwefelsäure unter Braunfärbung zersetzt.



75

Das NMR-Spektrum zeigt, wie erwartet, nur drei Signalgruppen: Ein Singulett bei δ = 4.20 (3) ppm und zwei Multipletts bei 2.99 (2) und 1.94 (2) ppm. Das den Methoxylgruppen zugehörige Singulett ist scharf, nicht verbreitert; dadurch wird eine sterische Hinderung der Methoxylgruppen unwahrscheinlich. Auch 75 gibt wie cyclo-Tri-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (57) nur eine nicht aufgespaltene Carbonylbande bei 1665 cm^{-1}.

Der Verdampfungsrückstand der beim Ansäuern mit Essigsäure blutrot gewordenen Mutterlauge wurde, in Chloroform gelöst, über Aluminiumoxyd filtriert, wobei alle stark färbenden Bestandteile auf der Säule als breite rostrote Zone festgehalten wurden. Bei der dünnschichtchromatographischen Trennung des gelben Eluates wurden 30 Proz. des eingesetzten Ausgangsmaterials 47 zurückgewonnen. Der Inhaltsstoff einer langsamer laufenden schmalen gelben Zone (2 Proz. des Ausgangsmaterials) trennte sich bei der weiteren Reinigung

nochmals in fünf Zonen mit wenig Inhaltsstoff, die nicht näher untersucht wurden.

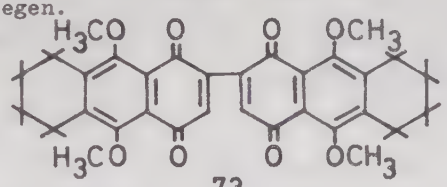
In Pyridin/Piperidin bildete 47 nur das Piperidino-Derivat 56. Mit N-Methyl-cyclohexylamin in Äthanol lag die Ausbeute an cyclo-Trimerem 75 mit 0.9 bis 2.4 Prozent wesentlich unter der mit Tetrabutyl-ammoniumhydroxyd erzielten. In Pyridin/Triäthanolamin reagierte 47 nicht.

Beim Lösen von cyclo-Tri-5.6.7.8-tetrahydro-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (75) in Bortrichlorid und Methylenchlorid entstand ähnlich wie bei der analogen Reaktion mit 57 nicht cyclo-Tri-5.6.7.8-tetrahydro-chinizarin (12), sondern ein im Gegensatz zum violetten 12 orangerotes Produkt; dieses wurde nicht untersucht.

Aluminiumtribromid bildete mit 75 in Chloroform sofort einen tief blauen Farblack , aus dem nach Hydrolyse mit Salzsäure chromatographisch reines, IR-spektralreines 12 isoliert werden konnte. Da 12 mit guter Ausbeute direkt aus 5.6.7.8-Tetrahydro-chinizarin (10) zugänglich ist[12,13], ergibt der Umweg über 75 keine Verbesserung der 12-Synthese.

Aus einer zwölf Stunden auf 45°C gehaltenen, sich langsam lösenden Suspension von 47 und 49 in Triäthanolamin/Äthanol konnte ein geringer, als Trübung suspendierter Niederschlag abgesaugt werden. Dieser gab nach Umkristallisation aus Chloroform/Methanol 1 Proz. (bezogen auf Ausgangsmaterial) einer in gelben, mikroskopisch kleinen Nadeln kristallisierenden Verbindung, deren Summenformel

durch hochauflösende Massenspektroskopie zu $C_{32}H_{30}O_8$ bestimmt wurde. Danach konnte nur 5.6.7.8;5'.6'.7'.8'-Oktahydro-9.10;9'.10'-tetramethoxy-2.2'-bianthra-1.4;1'.4'-dichinon (73) vorliegen.



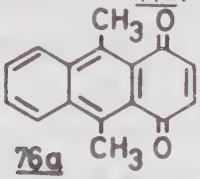
73

Da die zur Verfügung stehende Substanzmenge für eine Elementaranalyse nicht ausreichte, wurde die Struktur durch Entmethylierung zu dem schon bekannten 5.6.7.8;5'.6'.7'.8'-Tetrahydro-2.2'-bichinizarinyl (11)[12,13] bestätigt. Aluminiumtribromid färbte die Lösung von 73 in Chloroform sofort tief blaurot. Die Lösung der bei der Hydrolyse ausgefallenen braunroten Flocken in Chloroform gab bei der dünnschichtchromatographischen Reinigung an Kieselgel eine in Farbe und R_F-Wert mit reinem 11 übereinstimmende Hauptzone. Das IR-Spektrum ihres Inhaltsstoffes stimmte in allen Einzelheiten mit dem eines authentischen 11-Präparates überein. Dadurch ist das aus 47 in Äthanol/Triäthanolamin gebildete Produkt sicher als Dimeres 73 identifiziert.

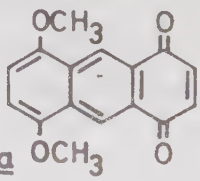
4 Dimerisierung von 9.10-Dimethyl-1.4-anthrachinon (76a)

1.4-Anthrachinon (16) läßt sich in Pyridin bei Raumtemperatur in Gegenwart geringer Mengen 1.4-Dihydroxy-anthracen (44) in 80 proz. Ausbeute zum cyclo-Tri-1.4-anthrachinon (18) cyclotrimerisieren. Dagegen gelang die cyclo-Trimerisierung von 9.10-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (28) zu

cyclo-Tri-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (57) nur mit 12 proz. Ausbeute (s. oben S.30).Für die im Vergleich zu 18 geringere Ausbeute konnten verantwortlich sein: 1. Sterische Effekte (Stützeffekt seitens der Methoxygruppen), die den Ringschluß erschweren, 2. elektronische Effekte der 9.10-Methoxyle. Von Interesse war daher, wie sich die Ausbeute an cyclo-Trimeren ändert: 1. Wenn die 9.10-Methoxyle durch Methylgruppen ersetzt werden wie in 76a, 2. wenn die Methoxyle statt an C-9.10 wie in 28 an C-5.8 stehen wie in 77a.



76a



77a

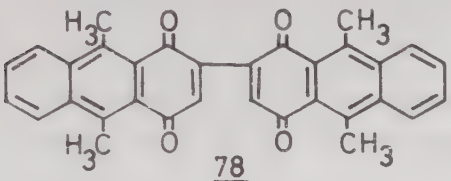
b:Hydrochinon statt Chinon

9.10-Dimethyl-1.4-anthrachinon (76a) wurde von Lepage[47] aus Chinizarin (13) mit Methylmagnesiumjodid und säurekatalysierter Dehydratisierung des Zwischenproduktes dargestellt (Ausb. 50 % statt 90 % wie bei Lepage).

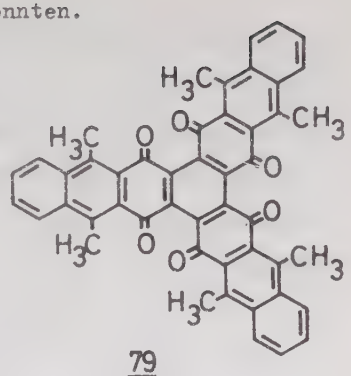
Aus 9.10-Dimethyl-1.4-anthrachinon (76a) und wenig 1.4-Dihydroxy-9.10-dimethyl-anthracen (76b) entstanden in Pyridin unter Stickstoff bei Raumtemperatur (Bedingungen wie bei der cyclo-Trimerisierung von 1.4-Anthrachinon (16)) nur geringe Mengen an löslichen braunen, im Chromatogramm mit Chloroform nicht laufenden Verunreinigungen; die Hauptmenge 76a wurde nicht verändert.

Auch mit Tetrabutyl-ammoniumhydroxyd in Äthanol entstanden nur geringe Mengen löslicher Produkte, die mit Aluminiumoxyd Farblacke bildeten und daher kein Dimeres

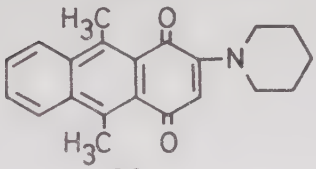
78 oder cyclo-Trimeres 79 sein konnten.



78



79



80

In 15 h auf 45°C gehaltenen 76a/76b-Mischungen in Pyridin/Piperidin bildete sich, wie erwartet, 2-Piperidino-9.10-dimethyl-1.4-anthrachinon (80), das in der alkoholischen Mutterlauge gelöst blieb und durch sein NMR-Spektrum und die Elementaranalyse identifiziert wurde.

Aus dem bei der Reaktion nicht gelösten Bodenkörper konnten durch Auswaschen mit Chloroform 0.7 Prozent einer aus o-Dichlorbenzol in dünnen gelben Nädelchen kristallisierenden Verbindung abgetrennt werden. Sie hat dem hochaufgelösten Massenspektrum nach die Summenformel $C_{32}H_{22}O_4$, und ist daher offenbar das Dimere 78. Die Verbindung löst sich kaum in Chloroform, färbt Trifluoressigsäure nur schwach gelb an, wird in konz. Schwefelsäure stahlblau, schmilzt nicht bis 360°C und fluoresziert auf Kieselgel orangerot; die Lösung zeigt keinerlei Fluoreszenz.

Die in Chloroform löslichen Anteile des aus der Reaktionslösung ausgefallenen Bodenkörpers trennten sich beim Chromatographieren in eine große Anzahl gelber Zonen, deren

Inhaltsstoffe, weil die Mengen klein waren, nicht untersucht wurden.

Triäthanolamin in Äthanol (16 h/ 50°C) veränderte Mischungen aus 76a und 76b kaum. Nur 5 Prozent des eingesetzten Chinons reagierten zu einer Vielzahl von Verbindungen, die sich in Chloroform leicht lösten; der Rest war unverändertes Ausgangsmaterial.

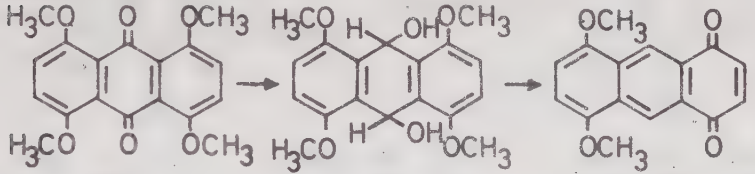
Beim Erwärmen von 76a/b-Mischungen in Chinolin/Eisessig wurde auch nach 15 h/55°C nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Unter diesen Bedingungen läßt sich 1.4-Naphthochinon (4) leicht zu 2.2'-Binaphthyl-1.4;-1'.4'-dichinon (5) dimerisieren [10].

Aus einer Lösung von 76a/b in siedendem Eisessig schieden sich nach 8 h 2 Prozent (bezogen auf 76a+b) eines schwarzen, in konz. Schwefelsäure dunkelbraun löslichen Pulvers ab, das laut Chromatogramm (Kieselgel/Chloroform) kein Dimeres (78) enthielt, sondern nur eine graubraune schleppende Zone ergab; auch hier dürfte kein cyclo-Trimeres 79 vorgelegen haben, da dieses gelb sein sollte. In der Eisessiglösung war nur unverändertes 76a nachweisbar.

Eine der 9.10-Dimethyl-1.4-anthrachinon (76a)-Synthese 13 ⟶ 76a analoge Umsetzung von 2.2'-Bichinizarinyl (14) mit Methylmagnesiumjodid zu 78 gelang nicht, wohl weil 14 zu wenig löslich ist und daher nicht reagieren kann: Aus dem Ansatz wurde nur unverändertes 14 zurückgewonnen; chromatographisch konnten keinerlei andere Substanzen nachgewiesen werden.

5 Dimerisierung und cyclo-Trimerisierung von 5.8-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (77a)

77a wurde erstmals von Lepage [48] durch Reduktion von 1.4.5.8-Tetramethoxy-9.10-anthrachinon (81) mit Natriumborhydrid und sauer katalysierte Dehydratisierung des als Zwischenprodukt entstandenen 1.4.5.8-Tetramethoxy-9.10-dihydro-9.10-anthracendiols (82) erhalten:

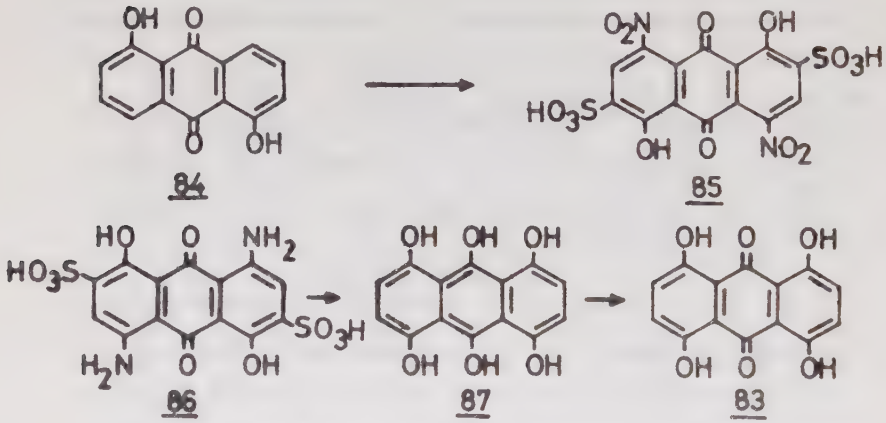


81 82 77a

Das zu dieser Reaktion benötigte 1.4.5.8-Tetrahydroxy-9.10-anthrachinon (83) kann zwar aus käuflichem Ausgangsmaterial hergestellt werden, jedoch erhält man hierbei immer stark verunreinigte Präparate, die sich nicht durch Kristallisation reinigen lassen; auch chromatographisch ist eine Trennung in größerem Maßstab nicht möglich, da sich an Kieselgelsäulen 10x130 cm pro Ansatz immer nur 0.5 g reines 83 gewinnen lassen.

Nach einem Patent der Farbenfabriken Bayer [49] wurde daher käufliches 1.5-Dihydroxy-anthrachinon (84) in einer "Eintopfreaktion" sulfoniert und nitriert und die als Kaliumsalz isolierte Disulfonsäure 85 mit Zinn-II-chlorid in Salzsäure zur 1.5-Diamino-4.8-dihydroxy-2.6-disulfonsäure (86) reduziert. Aus 86 erhält man durch Kochen mit Natriumdithionit "Leuko-tetraoxy-anthrachinon" [50] (87).

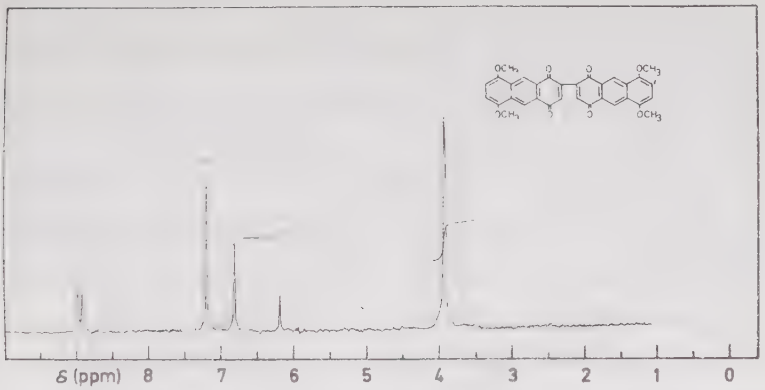
das beim Kochen mit Nitrobenzol zu 1.4.5.8-Tetrahydroxy-9.10-anthrachinon (83) dehydriert werden kann[51]. Das so gewonnene Rohprodukt war nach dreimaliger Kristallisation aus Nitrobenzol für weitere Umsetzungen genügend rein.



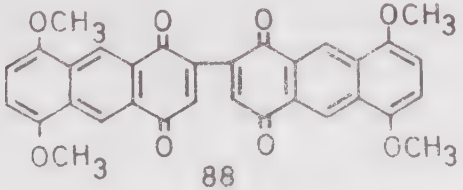
O.Fischer und H.Ziegler [52] beschreiben die Verätherung von 83 zu 81, wobei 83 als Kaliumsalz mit Dimethylsulfat umgesetzt wird. Die von den Autoren angegebenen guten Ausbeuten konnte ich jedoch nicht wiederholen, und auch mit p-Toluolsulfonsäure-methylester als Methylierungsmittel wurden nur schlechte Ergebnisse erzielt. Zudem lieferte die von Lepage angegebene Reduktion von von 81 zu 77a immer nur Ausbeuten um 1 Proz.d.Th., während Lepage 80 Proz. angibt.

Eine beim Nacharbeiten der Methode von Lepage [48] mit 12 Proz.d.Th. entstandene tief rotviolette, im Chromatogramm langsamer als 77a laufende Substanz hatte laut hochaufgelöstem Massenspektrum die Summenformel $C_{32}H_{22}O_8$. Die

Substanz gab ein aus fünf Singuletts bei δ = 8.99, 8.92, 6.82, 6.20 und 3.95 ppm bestehendes NMR-Spektrum mit Intensitäten im Verhältnis 1:1:2:1:6. Danach mußte das bisher nicht beschriebene 5.8;5′.8′-Tetramethoxy-2.2′-bianthra-1.4;1′.4′-dichinon (88) vorliegen.



Abbild.15 100-MHz-NMR-Spektrum von 5.8;5′.8′-Tetramethoxy-2.2′-bianthra-1.4;1′.4′-dichinon (88) in Deuterochloroform

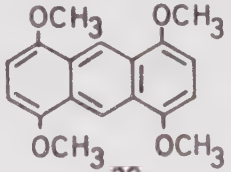


88

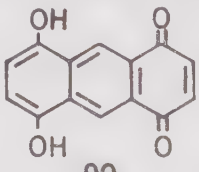
Die Entstehung von 88 beweist, daß auch in wäßrig-alkalischen Lösungen Dimerisierungen eintreten können, wenn Chinon und Hydrochinon nebeneinander vorliegen.

Eine bei der Borhydrid-Reduktion von 81 mit 9 Proz.d.Th. gebildete gelbliche, blau fluoreszierende Substanz gab ein typisches Anthracenspektrum und ein nur aus drei Singuletts bestehendes NMR-Spektrum, wodurch die Substanz eindeutig als 1.4.5.8-Tetramethoxy-anthracen (89) identifiziert wurde.

Da 5.8-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (77a) aus 1.4.5.8-Tetramethoxy-9.10-anthrachinon (81) nur in unbefriedigenden Ausbeuten zugänglich war, wurde seine Synthese auf anderem Wege versucht: 1.4.5.8-Tetrahydroxy-9.10-anthrachinon (83) läßt sich nach Y.Matter [53] mit Natriumborhydrid leicht zu 5.8-Dihydroxy-1.4-anthrachinon (90) reduzieren; das Hydroxy-chinon entsteht hierbei allerdings nie frei von Ausgangsmaterial und kann von diesem nur schwer getrennt werden.



89



90

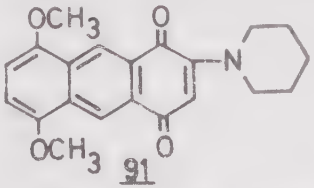
Das rohe 90 setzte sich mit p-Toluolsulfonsäure-methylester und Natriumcarbonat in 1.2.3-Trichlorbenzol leicht unter Bildung der Äther 77a und 81 um. Das rotorange, leicht in Chloroform lösliche 5.8-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (77a) konnte vom gelben schwerlöslichen 1.4.5.8-Tetramethoxy-9.10-anthrachinon (81) chromatographisch mühelos abgetrennt werden.

Mischungen aus 77a und seinem Hydrochinon 77b lösten sich zunächst in Pyridin, nach wenigen Minuten kristallisierte jedoch wieder unverändertes 77a aus. Chromatogra-

phisch nachweisbare Umsetzungen fanden auch nach längerer Zeit nicht statt.

Auch in Äthanol/Triäthanolamin blieben 77a/77b-Mischungen größtenteils unverändert: 80 Proz. des eingesetzten Chinons wurden zurückgewonnen. Aus der Mutterlauge konnte eine rostrote Zone chromatographisch abgetrennt werden, deren Inhaltsstoff (24 %, bezogen auf umgesetztes 77a) in Farbe, R_F-Wert und IR-Spektrum mit dem oben beschriebenen (S.60) 5.8;5'.8'-Tetramethoxy-2.2'-bianthra-1.4;1'.4'-dichinon (88) übereinstimmte. Das leicht in Chloroform mit orangeroter Farbe lösliche 88 wird mit konz. Schwefelsäure gelbgrün, vom oberen Rande der Lösung her langsam blau und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Dioxan bei 295°C.

In Äthanol suspendierte 77a/b-Mischungen färbten sich auf Zusatz von Piperidin in der Wärme langsam schwarz. In der nach 15 h vom Bodenkörper abgesaugten Mutterlauge fand sich neben nicht umgesetztem 77a nur das bisher noch nicht beschriebene orangerote 2-Piperidino-5.8-dimethoxy-1.4-anthrachinon (91), das in Lösung rot fluoresziert.



91

Der in Äthanol unlösliche, nach Waschen mit Chloroform blauviolett gewordene Bodenkörper kristallisierte aus m-Kresol in feinen violetten Nadeln, die bis 360°C nicht schmolzen und nur in heißem Nitrobenzol oder Kresol einiger-

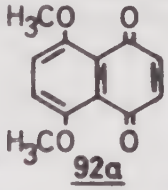
maßen löslich waren und von konz. Schwefelsäure mit dunkelbrauner Farbe aufgenommen wurden. Die C-,H-Werte und das durch hochauflösende Massenspektroskopie ermittelte Molekulargewicht passen auf die Formel 58 des cyclo-Tri-5.8-dimethoxy-1.4-anthrachinons.

Die IR-CO-Bande liegt bei 1672 cm^{-1} und zeigt wie Triphthaloylbenzol (6) und cyclo-Tri-1.4-anthrachinon (18) eine Bandenaufspaltung (Abbild.10 S.33). Dies kann meiner Meinung nach nur dadurch verursacht werden, daß die Moleküle von 6, 18 und 58 nicht nur in der "Propellerform" 24 sondern zumindest teilweise auch in der "Schwalbenform" 23 vorliegen. Letztere hat ungleiche Carbonylgruppen im Molekül, wodurch sich die Bandenaufspaltung erklären ließe; oder aber beide Konformere liegen nebeneinander vor und zeigen deshalb unterschiedliche Carbonylschwingungen.

In der beim Umkristallisieren von 58 erhaltenen Kresolmutterlauge waren das Monomere 77a und das Dimere 88 nicht nachweisbar.

Die Versuche mit 9.10-Dimethyl-1.4-anthrachinon (76a) zeigen, daß dieses Chinon eine gegenüber 1.4-Anthrachinon (16) stark verringerte cyclo-Trimerisierungstendenz besitzt. Aus den Ergebnissen mit 9.10-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (28) und 5.8-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (77a) wird deutlich, daß die Unterschiede in der Reaktivität der Chinone durch sterische und elektronische Substituenteneinflüsse hervorgerufen werden.

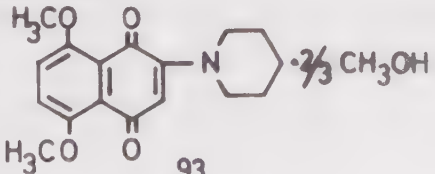
H.Greve setzte in früheren Versuchen [12] 5.6.7.8-Tetrahydro-chinizarin (10) zu Dimerisierungen und cyclo-Trimerisierungen ein, da 10 im Gegensatz zu Naphthazarin (7) nur an einer Seite des aromatischen Systems, an C-2 und C-3 reagieren kann, und daher bei Umsetzungen mit 10 im Gegensatz zu 7 kaum mit linearen Polymeren zu rechnen ist. Nach der erfolgreichen cyclo-Trimerisierung von 9.10-Dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1.4-anthrachinon (47) lagen daher Versuche mit dem schon bekannten Naphthazarin-dimethyläther (92a) [54] nahe. Durch Blockierung der Hydroxylgruppen wird die Chinon-Tautomerie in 92a "eingefroren"; dadurch sind auch hier nur 2.2-Verknüpfungen möglich.



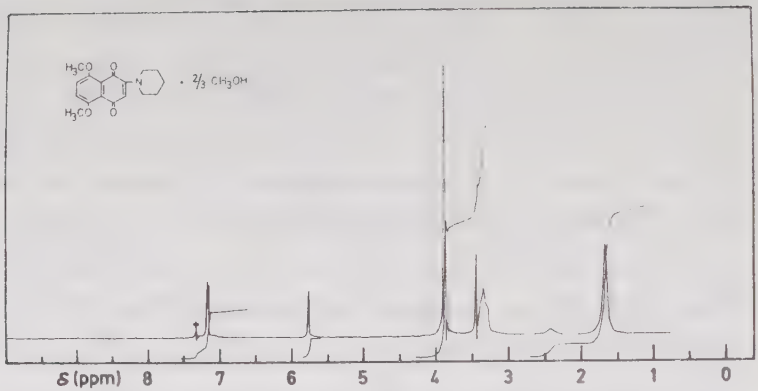
92a

b:Hydrochinon statt Chinon

92a erwies sich als wesentlich weniger reaktiv als 9.10-Dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1.4-anthrachinon (47): In Äthanol/Triäthanolamin wurden keine Umsetzungsprodukte gebildet, in Äthanol/Piperidin entstand nur das durch NMR-Spektrum und Elementaranalyse charakterisierte Piperidinoderivat 93, das eigentümlicherweise mit 2/3 Mol Kristallmethanol kristallisierte.



93



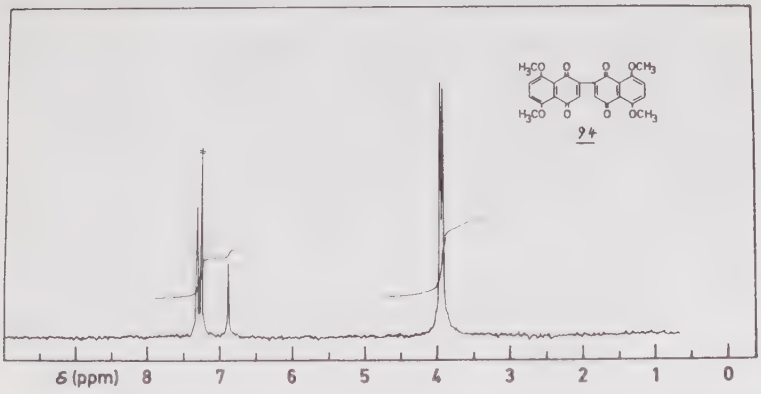
Abbild.16 100-MHz-NMR-Spektrum von 2-Piperidino-5.8-dimethoxy-1.4-naphthochinon-methanolat (93) in Deuterochloroform

Außer den Singuletts bei δ = 7.18 (1); 7.15 (1); 5.76 (1) ppm des Aromaten und dem Singulett der Methoxy-gruppen bei δ = 3.90 (6) sowie den Multipletts des Piperidins bei 3.35 (4) und 1.67 (6) ppm erschienen zwei Singuletts bei δ = 3.45 (2) und 2.44 (0.7) ppm, die auch bei längerem Trocknen der Substanz im Hochvakuum bei 70°C nicht verschwanden.

Tetrabutyl-ammoniumhydroxyd zersetzte 92a größtenteils und erzeugte eine Vielzahl farbiger, mit Aluminiumoxyd Farblacke bildender Substanzen.

Aus Mischungen von 92a mit seinem Hydrochinon 92b in Pyridin ließ sich nach drei Tagen mit 12 Proz. (bezogen auf umgesetztes 92a) eine in karminroten Prismen kristalli-

sierende Verbindung chromatographisch abtrennen, die mit konz. Schwefelsäure dunkelblau, nach einigen Minuten beständig grün wurde. Nach NMR-Spektrum und hochaufgelöstem Massenspektrum hatte sich das bisher noch nicht beschriebene 5.8;5'.8'-Tetramethoxy-2.2'-binaphthyl-1.4;1'.4'-dichinon (94) gebildet, das in Chloroform gelbe, auf Kieselgel rot aufziehende Lösungen ergab. Im NMR-Spektrum geben die Aromat-Protonen zwei Singuletts bei δ = 7.32 (2) und 6.88 (1) ppm; die Singuletts der Methoxylgruppen liegen bei δ = 3.97 (3) und 3.93 (3) ppm.



94

Abbild.17 100-MHz-NMR-Spektrum von 5.8;5'.8'-Tetramethoxy-2.2'-binaphthyl-1.4;1'.4'-dichinon (94) in Deuterochloroform

Bei Reaktionen von 92a/b-Gemischen in warmem Pyridin oder Pyridin/Triäthanolamin entstand 94 nur in Spuren.

Eine Suspension von Aluminiumtrichlorid in Chloroform spaltete 94 langsam, wobei sich ein blauer Farblack bildete.

Nach Hydrolyse mit Salzsäure konnte daraus 2.2'-Binaphthazarinyl (8) chromatographisch abgetrennt werden, das durch Vergleich mit authentischem 8 (R_F-Wert, IR-Spektrum) identifiziert wurde.

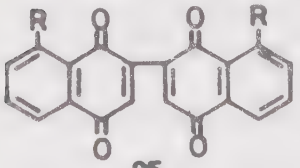
Ein cyclo-trimerer Naphthazarin-dimethyläther konnte unter den erwähnten Reaktionsbedingungen nicht nachgewiesen werden.

7 cyclo-Trimerisierung von 5-Methyl-1.4-naphthochinon (100)

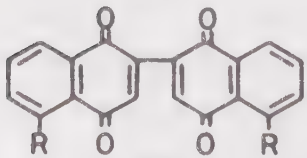
a Zur Stellungsisomerie bei der C-C-Verknüpfung

Bisher wurden nur die Dimerisierung und die cyclo-Trimerisierung von symmetrisch disubstituierten 1.4-Naphthochinonen und 1.4-Anthrachinonen untersucht, bei denen nur ein Dimeres und ein cyclo-Trimeres entstehen kann.

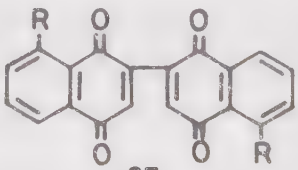
Bei monosubstituierten 1.4-Naphthochinonen und 1.4-Anthrachinonen dagegen ist die Entstehung von drei Dimeren (95 - 97) und zwei cyclo-Trimeren (98,99) möglich.



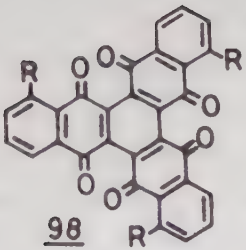
95



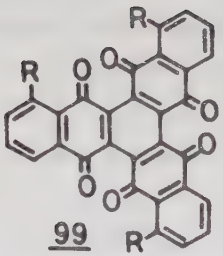
96



97



98



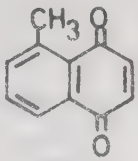
99

Da durch den Substituenteneinfluß eine unterschiedliche Aktivität an C-2 und C-3 des chinoiden bzw. hydrochinoiden Ringes zu erwarten ist, muß man damit rechnen, daß eines der möglichen Isomeren allein oder doch bevorzugt entsteht.

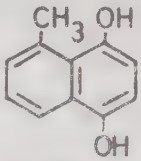
Bei den bisher als Naturstoffe aufgefundenen 2.2′- bzw. 3.3′ Binaphthyl-1.4;1′.4′-dichinonen Dianellinon (1a), Mamegakinon (1b) und Biramentaceon (2) sind die 1.4-Naphthochinonreste unsymmetrisch substituiert. Das gleiche gilt für die diesen Dimeren entsprechenden cyclo-Trimeren Trianellinon (19a) und Xylospyrin (19b). Um diese Verbindungen zu synthetisieren, müßte man das ihnen zugrunde liegende 1.4-Naphthochinon in Gegenwart geringer Mengen seines Hydrochinons analog umsetzen, wie es oben für die Synthese von 6, 18, 57 und 58 beschrieben ist.

Dafür empfahl es sich, zunächst einmal in Vorversuchen die Dimerisierung und cyclo-Trimerisierung eines monosubstituierten 1.4-Naphthochinons zu untersuchen. Dafür schien 5-Methyl-1.4-naphthochinon (100) besser geeignet zu sein als Juglon (102), da es leichter zugänglich ist [55,56],

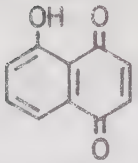
und die Methylgruppe sicherlich zu weniger Nebenreaktionen Anlaß gibt als die Hydroxylgruppe.



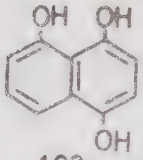
100



101

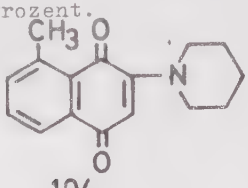


102

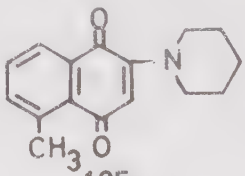


103

Mischungen von 100 und 101 reagierten mit Piperidin in Äthanol in gleichen Mengen zu den beiden zu erwartenden Piperidino-derivaten 104 und 105 mit einer Gesamtausbeute von 54 Prozent.



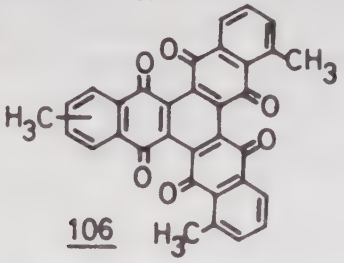
104



105

Beide Verbindungen geben richtige Elementaranalysen und ähnliche NMR-Spektren; es war jedoch nicht möglich, die beiden Isomeren den Formeln 104 und 105 zuzuordnen. Beide lassen sich chromatographisch leicht trennen und unterscheiden sich deutlich in ihren physikalischen Eigenschaften. Das eine Isomere bildet rotgelbe, watteartig verfilzte, bei 84°C schmelzende Nadeln, das andere derbe rotbraune, bei 130°C schmelzende Stäbchen mit kleinerem R_F-Wert.

Beide sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Das nicht zur Bildung von 104/105 verbrauchte 5-Methyl-naphthochinon (100) hatte sich bei der Reaktion zu einem grauen, nach dem Trocknen rotbraunen, schleimigen Niederschlag zersetzt, der sich nicht in Chloroform oder Methanol löste und von später isoliertem cyclo-Tri-5-methyl-1.4-naphthochinon (106) völlig verschieden war.

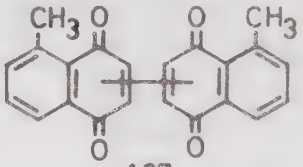


106

Eine unter Stickstoff angesetzte gelbe Lösung von 100 und 1.4-Dihydroxy-5-methyl-naphthalin (101) in Äthanol wurde durch Triäthanolamin langsam braun, wobei ein schwarzer Niederschlag ausfiel. Das nach 15 h (45°C) abgesaugte, nach Waschen mit Methanol und Chloroform gelbgrün gewordene Produkt kristallisierte aus o-Dichlorbenzol in zitronengelben, bis 360°C nicht schmelzenden Prismen, deren C-,H-Werte auf die Formel des cyclo-Trimeren 106 passen.

Im IR-Spektrum der Verbindung findet man eine Carbonyl-Doppelbande bei 1672 cm^{-1}; hier ist die Aufspaltung wahrscheinlich nicht durch Atropisomerie, sondern durch die substituentenbedingte Dissymmetrie des Moleküls bedingt. Ein NMR-Spektrum konnte wegen zu geringer Löslichkeit von 106 nicht aufgenommen werden.

Die in der Reaktionslösung verbliebenen Stoffe fielen nach Einengen und Zugabe von Essigsäure als rotbrauner, in Benzol leicht löslicher Niederschlag aus, in dessen Dünnschichtchromatogramm sich eine schwache violette und eine langsamer wandernde rosa Zone von der in der rotbraunen Startzone verbleibenden Hauptmenge abtrennte. 100 war nicht mehr nachweisbar, und auch ein möglicherweise gebildetes Dimeres 107 hätte im Chromatogramm sichtbar sein müssen.



107

In Pyridin reagierte 100 mit oder ohne Hydrochinon 101 zu cyclo-Tri-5-methyl-1.4-naphthochinon (106) in Ausbeuten von 12 - 42 Prozent. Das restliche Ausgangsmaterial ging größtenteils in schleimige, blaugraue, chloroformunlösliche Niederschläge über. Ein Dimeres 107 konnte massenspektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

Mit Triäthylamin in Äthanol bildete sich aus 100/101-Gemischen kein cyclo-Trimeres 106. In der gelbroten alkoholischen Lösung, aus der kein Bodenkörper ausgefallen war, konnten chromatographisch mit Chloroform an Kieselgel nur einige sehr schwache rotbraune Zonen nachgewiesen werden, während die Hauptmenge der Substanz in der rotbraunen Startzone festgehalten wurde.

Äthanolisches Kaliumhydroxyd zersetzte 100/101-Mischun-

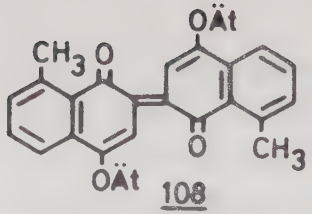
gen innerhalb von Minuten unter Abscheidung weißer flockiger chloroformunlöslicher Niederschläge. Im Chromatogramm der Mutterlauge war neben wenig Ausgangsmaterial 100 nur eine schwache blaue Zone sichtbar; am Start blieb wenig hellbraune Substanz.

b Dimethyl-4.4′-diäthoxy-2.2′-binaphthyl-1.1′-chinon (108)

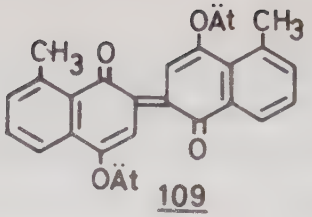
Lösungen von 100 und 101 (1:5) in Äthanol, das 0.15 Proz. Tetrabutyl-ammoniumhydroxyd enthielt, lieferte nach 48h/Raumtemperatur einen Verdampfungsrückstand, der in Chloroform gelöst und zur Oxydation noch vorhandener Hydrochinone mit Silberoxyd geschüttelt wurde.

Der Verdampfungsrückstand der tintenblau gewordenen Lösung wurde durch Chromatographie aus Benzol/Cyclohexan (8:2) an Kieselgel in Ausgangsmaterial (90 % der eingesetzten Menge) und drei tintenblaue Verbindungen (eine mit 1 % Ausbeute, die anderen mit je 0.2 %) getrennt.

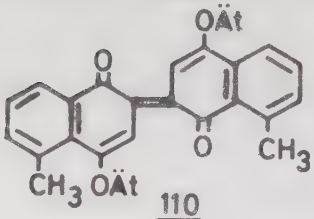
Der zu 1 Prozent angefallene Inhaltsstoff wurde durch Elektronenspektrum und massenspektroskopisch ermitteltes Molekulargewicht als Dimethyl-4.4′-diäthoxy-2.2′-binaphthyl-1.1′-chinon (108) identifiziert. 108 gibt ein Absorptionsspektrum, das in Lage und Extinktion fast identisch ist mit dem von 4.4′-Dimethoxy-2.2′-binaphthyl-1.1′-chinon (111). Die beiden anderen blauen Verbindungen sind offenbar die anderen zwei der insgesamt drei zu erwartenden Isomeren, 109 und 110; auch sie gaben 2.2′-Binaphthyl-1.1′-chinon-Spektren.



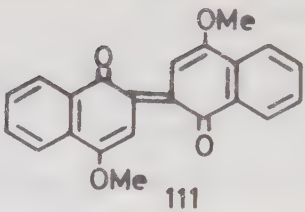
108



109

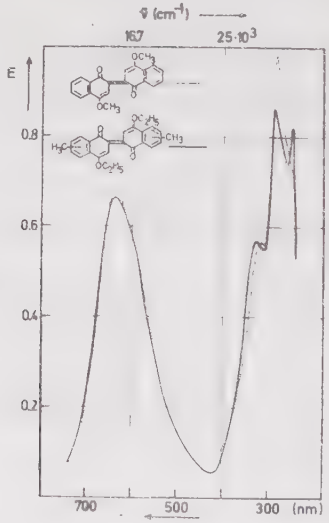


110



111

Bemerkenswert ist, daß in dem Tetrabutyl-ammoniumhydroxyd enthaltenden Äthanol Verätherung der phenolischen Hydroxyle eintritt.



Abbild. 18 Absorptionsspektren in Chloroform von ——— Dimethyl-4.4′-diäthoxy-2.2′-binaphthyl-1.1′-chinon (108) und ···· 4.4′-Dimethoxy-2.2′-binaphthyl-1.1′-chinon (111)

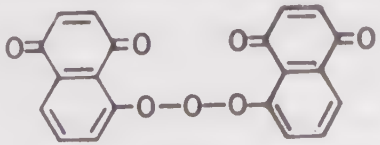
cyclo-Tri-5-methyl-1.4-naphthochinon (106) entstand in 10 proz. Ausbeute, wenn man 100 in einer Mischung aus Nitrobenzol, Pyridin und Eisessig unter Rückfluß erhitzte. Das nach dem Abkühlen auskristallisierende 106 wurde durch sein IR-Spektrum identifiziert.

Aus dem in Chloroform leicht löslichen Verdampfungsrückstand der Mutterlauge wurden chromatographisch 30 Prozent des eingesetzten 100 zurückgewonnen. Der Rest verteilte sich auf eine Vielzahl von roten und blauroten Zonen, deren Inhaltsstoffe nicht untersucht wurden.

δ Dimerisierung und cyclo-Trimerisierung von Juglon (102)

F.Mylius [58] gab bei seiner Beschreibung des Juglons (102), das er mit Wasser kochte, folgendes an : " Das in der Flüssigkeit suspendierte Juglon nimmt, indem ein Teil mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigt, eine dunklere Färbung an, und schließlich erhält man eine amorphe grünbraune Masse...". Mylius errechnete aus der Elementaranalyse die Summenformel $C_{20}H_{10}O_7$; das Produkt löste sich violett in wäßrigem Natriumhydroxyd und bildete ein Salz, aus dessen Natriumgehalt Mylius auf drei Hydroxylgruppen schloß.

Wheeler, Dawson und McEwen [59] erhielten das gleiche schwerlösliche Produkt aus Juglon (102) in heißem Eisessig und postulierten eine Peroxydstruktur 112:



112

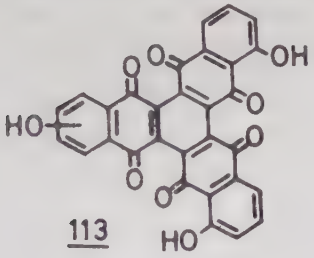
Die angegebenen Bedingungen erinnern sehr an die Bildung von Triphthaloylbenzol (6) in Eisessig [10], und auch die beschriebenen Eigenschaften lassen ein cyclotrimeres Produkt vermuten.

Diese Befunde konnte ich nicht reproduzieren: Beim Erhitzen von Juglon (102) in Wasser oder Eisessig fielen keine Niederschläge aus, und auch in Nitrobenzol/Pyridin/Eisessig erhielten Fierz-David und Mitarbeiter [60] nur "dunkle komplexe Verbindungen".

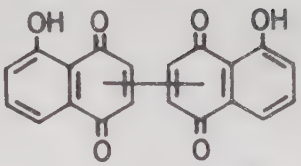
Als ich jedoch eine Juglon (102)/ 1.4.5-Trihydroxynaphthalin (103)-Mischung (10:1) in Eisessig 5 h zum Sieden erhitzte, fiel ein dunkelbrauner Niederschlag aus. Durch die abgekühlte Lösung leitete man 2 h lang Sauerstoff und extrahierte den Niederschlag im Kreisprozeß erschöpfend mit Chloroform, gab den Auszug auf eine Kieselgelsäule und wusch mit Chloroform zunächst 102 (23 % der eingesetzten Menge) ins Filtrat, und dann eine zu 49 % d. Th. angefallene gelbe Verbindung, die aus Dioxan/Benzol in kleinen gelben, bis 360°C nicht schmelzenden Prismen kristallisierte und sich im Hochvakuum bei 360°C unzersetzt sublimieren ließ. Sie wurde durch die C-, H-Werte und das hochaufgelöste Massenspektrum als das noch nicht beschriebene cyclo-Tri-juglon (113) identifiziert. Konz. Schwefelsäure löst weinrot, verdünntes wäßriges Natriumhydroxyd rotviolett, während aus konzentrierterem wäßrigem Natriumhydroxyd das blauviolette Natriumsalz ausfällt.

Für die Messung eines NMR-Spektrums war die Löslichkeit

in Dioxan selbst bei 95°C zu gering.



113



114

Ein Dijuglon (114) konnte chromatographisch nicht nachgewiesen werden. Der bei der Extraktion mit Chloroform ungelöst gebliebene schwarze Rückstand färbte konz. Schwefelsäure schwarz und löste sich in wäßrigem Natriumhydroxyd tief violett; vermutlich hatte sich ein noch Hydroxylgruppen enthaltendes Juglon (102)-Polymerisat gebildet.

In Pyridin unter Stickstoff angesetzte 102/103-Mischungen reagierten bei Raumtemperatur sehr schnell unter Dunkelfärbung. Nach Abdampfen des Pyridins erhielt man schwerlösliche umbrafarbene Rückstände, aus denen die löslichen Anteile mit Chloroform im Kreisprozeß extrahiert wurden.

Die ungelöste Hauptmenge der Substanz, ein schwarzes amorphes Pulver, löste sich in wäßrigem Natriumhydroxyd mit brauner Farbe und wurde nicht weiter untersucht.

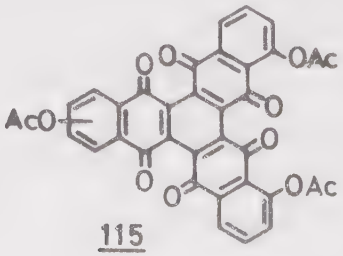
Bei der dickschichtchromatographischen Trennung des Chloroformextraktes lief auf der Platte außer wenig unverändertem Juglon (102) nur eine sich oberflächlich violett färbende gelbe Zone, deren Inhaltsstoff sich schwer in Chloroform löste und aus Dioxan kleine gelbe, bis 360°C

nicht schmelzende Nadeln ergab. Die erst dunkelviolette Lösung in konz. Schwefelsäure wurde langsam blau. Laut Elementaranalyse und hochaufgelöstem Massenspektrum lag das bisher noch nicht beschriebene Dijuglon (114) vor; auch von diesem ließ sich wegen zu geringer Löslichkeit kein NMR-Spektrum aufnehmen.

An Kieselgel adsorbiert zeigt 114 einen reversiblen thermochromen Farbwechsel von gelb nach blaßviolett; in siedendem Chloroform oder o-Dichlorbenzol ist dagegen keine Farbänderung zu beobachten.

Maximale 114-Ausbeuten geben Reaktionszeiten von etwa einer Stunde. Nach 30 min erhielt man nur 30 Proz. 114, nach 5 h ließen sich aus dem Reaktionsprodukt keine löslichen Anteile mehr extrahieren.

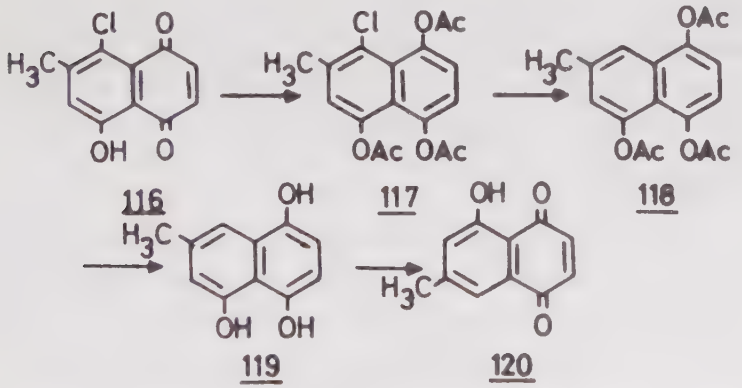
Wie oben erwähnt, sind bei der cyclo-Trimerisierung von Juglon (102) die Isomeren 98 und 99 zu erwarten, wobei das eine bevorzugt entstehen könnte. Die Frage, ob das erhaltene cyclo-Tri-juglon (113) nach 98 oder 99 zu formulieren ist, oder ob ein 98/99-Gemisch vorlag, ließ sich nicht durch das NMR-Spektrum entscheiden, da die Verbindung 113 und ihr Triacetat 115 zu wenig löslich sind.



115

9 Synthese von Xylospyrin (19b)

Das als Ausgangsmaterial benötigte 7-Methyl-juglon (120) wurde nach Cooke und Dowd [61] synthetisiert: Durch Friedel-Crafts-Acylierung von 2-Chlor-5-hydroxy-toluol mit Maleinsäureanhydrid erhielt man 5-Hydroxy-7-methyl-8-chlor-1.4-naphthochinon (116), aus dessen Leukoacetat 117 das Chlor hydrogenolytisch abgespalten wurde; das entstandene Leukoacetat 118 überführte man in 1.4.5-Trihydroxy-7-methyl-naphthalin (119), das bei Oxydation mit Eisen-III-chlorid in 7-Methyl-juglon (120) überging.



Beim Kochen von unter Stickstoff angesetzten 119/120-Mischungen in Eisessig schied sich aus der erst gelben, dunkler werdenden Lösung nach einigen Stunden eine gelbe kristalline Substanz aus, die nach chromatographischer Reinigung aus Tetrachloräthan umkristallisiert wurde. Man erhielt gelbe Prismen mit der durch hochaufgelöstes Massenspektrum und C-, H-Werte gesicherten Summenformel $C_{33}H_{18}O_9$ des Xylospyrins (19b), die mit diesem im Elektronen- und

IR-Spektrum ebenso übereinstimmten; wie im Verhalten gegen konz. Schwefelsäure (kirschrote Lösung) und wäßrigem Alkalihydroxyd (blauviolettes, in Wasser schwer mit rotvioletter Farbe lösliches Natriumsalz).

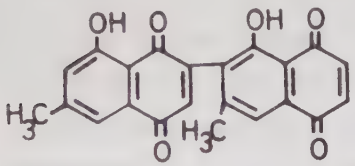
Bei der Verätherung des Präparates mit p-Toluolsulfonsäure-methylester entstand ein Trimethyläther, der im IR- und NMR-Spektrum mit dem von Sidhu [20] beschriebenen Xylospyrin-trimethyläther übereinstimmt. Damit war gesichert, daß das in 57 proz. Ausbeute angefallene Präparat mit Xylospyrin (19b) identisch ist.

Der Verdampfungsrückstand der Eisessigmutterlauge bestand aus einem dunkelbraunen Pulver, aus dem noch geringe Mengen 7-Methyl-juglon (120) extrahiert werden konnten. Der Rückstand färbte Chloroform nicht mehr an und wurde nicht untersucht.

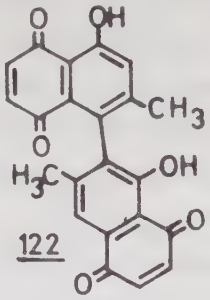
Unter Stickstoff reagierten 119/120-Mischungen in Pyridin noch schneller als Juglon (102): Bereits nach 20 min bestand der Verdampfungsrückstand der Reaktionslösung größtenteils aus chloroformunlöslichen schwarzen Produkten. Aus dem mit Chloroform extrahierbaren Anteil konnte durch IR-Spektrum identifiziertes cyclo-Tri-7-methyl-juglon (Xylospyrin) (19b) in einer Ausbeute von 76 Proz.d.Th. chromatographisch abgetrennt werden.

Aus einer Chromatogrammzone mit kleinerem R_F-Wert als 19b wurde in 12 proz. Ausbeute (bezogen auf 119+120) eine schwerlösliche ockergelbe kristallisierte Verbindung isoliert, die laut hochaufgelöstem Massenspektrum die Summen-

formel $C_{22}H_{14}O_6$ eines Dimeren von 115 hat. Sie löste sich in konz. Schwefelsäure rostrot, in wäßrigem Natriumhydroxyd violett, und stimmte im IR-Spektrum weder mit Diospyrin (121), noch mit Isodiospyrin (122) [3] überein.

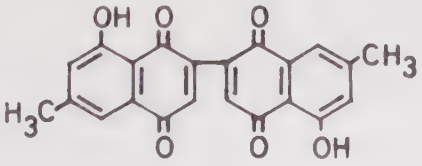


121



122

Auch das Vorliegen von Biramentaceon (2) kann dem IR- und Elektronenspektrum nach ausgeschlossen werden. Die Verbindung zeigte in Dioxan das gleiche Absorptionsspektrum wie Mamegakinon (1b), unterschied sich im IR-Spektrum von diesem jedoch durch die um 17 cm^{-1} kürzerwellige Carbonylbande. Danach kann dem Dimerisierungsprodukt die Formel 123 zugeschrieben werden.



123

Die Struktur 123 entspricht der Erwartung: Die substituentenbedingte Molekuldissymmetrie von 120 muß eine unterschiedliche Elektronendichte an C-2 und C-3 zur Folge haben; gleiches gilt auch für die angreifenden Anionen oder Radikal-anionen. Bei der Dimerisierung sollte daher eine

C-2,3-Verknüpfung vor C-2,2- oder C-3,3-Verknüpfungen bevorzugt sein. Dann aber müßte mein cyclo-Trimeres die Struktur 19b haben.

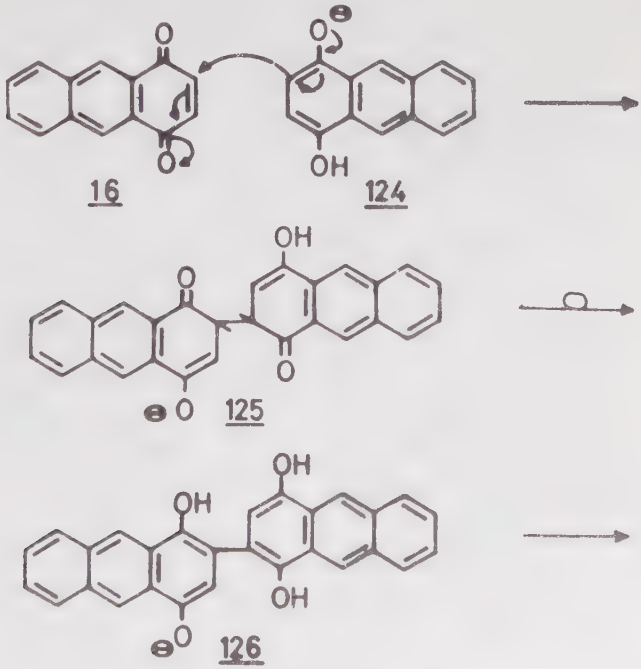
Xylospyrin (19b) hat man bisher für einen Naturstoff gehalten. Bei der hohen Reaktivität von 7-Methyl-juglon (120) ist aber nicht auszuschließen, daß 19b erst bei der Aufarbeitung aus 120 entsteht, wenn vorübergehend in alkalischem Medium gearbeitet wird. Tatsächlich konnte ich zeigen, daß aus einem 119/120-Gemisch (unter Stickstoff in Phosphatpuffer pH 11.5 suspendiert, Lösung violett) bei Raumtemperatur langsam Xylospyrin (19b) entsteht. Natürlich beweist dieser Befund noch nicht, daß Sidhu und Prasad [20] ein Artefakt isoliert haben. Er zeigt aber, daß Xylospyrin (19b) erst dann als Naturstoff bezeichnet werden kann, wenn nachgewiesen ist, daß unter den Bedingungen der Aufarbeitung keine cyclo-Trimerisierung eintritt.

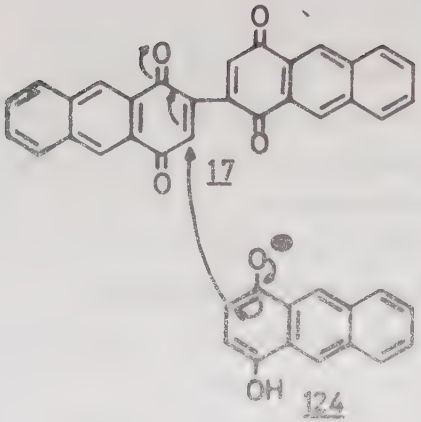
merisierung

Bei früheren Untersuchungen über die Dimerisierung und [illegible] von 1,4-Naphthochinon (4) und Morindazarin (7) ist diskutiert worden, ob die Ringsysteme durch [illegible] Chinon-Addition verknüpft werden [13,17,18]. In beiden Fällen [illegible] das Ausgangschinon (z.B. 1.4-Naphthochinon (4)) hat das größte, das als Endprodukt entstehende cyclo-Trichinon (z. B. Triphthaloylbenzol (6)) das kleinste aller als Zwischen-

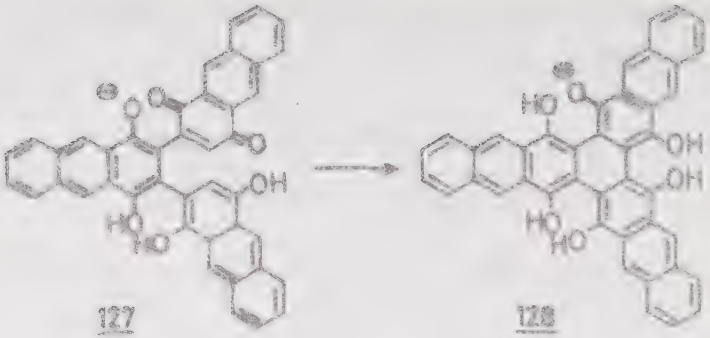
produkte denkbaren Chinone.

Da die Zwischenprodukte auf verschiedener Oxydationsstufe unter Ringverknüpfung reagieren können, ergeben sich verschiedene Wege zum cyclo-Trimeren. Einer dieser Wege wäre für die cyclo-Trimerisierung von 1.4-Anthrachinon (16) zu cyclo-Tri-1.4-anthrachinon (18) bei Ringverknüpfung durch Phenolat-Anion/Chinon-Addition der folgende: 1. Anlagerung von 124 an 16 und Enolisierung des Zwischenproduktes 125 zu 126; 2. Dehydrierung von 126 durch 16 zu 17; 3. Addition von 124 an 17 zu 127 mit anschließender Cyclisierung zu 128; 4. Dehydrierung von 128 über 129 und 130 zu 18 durch 16, 17 oder 131.

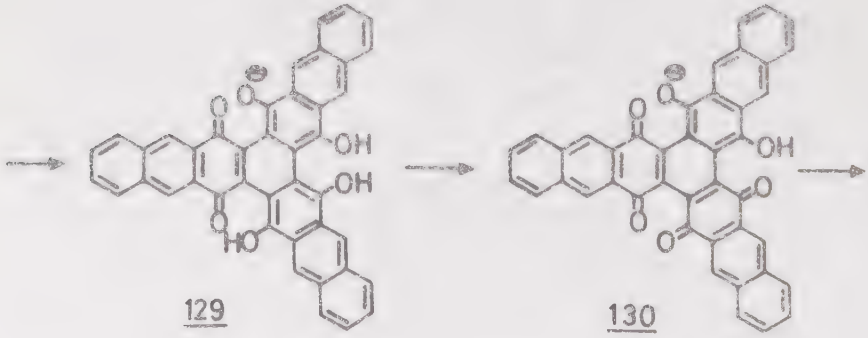




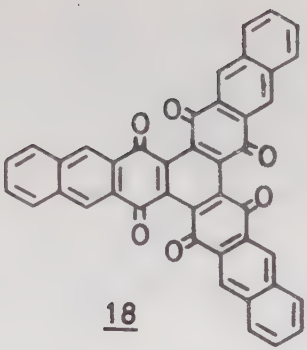
17 124



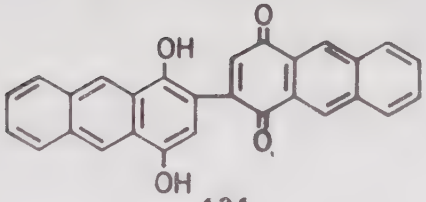
127 128



129 130

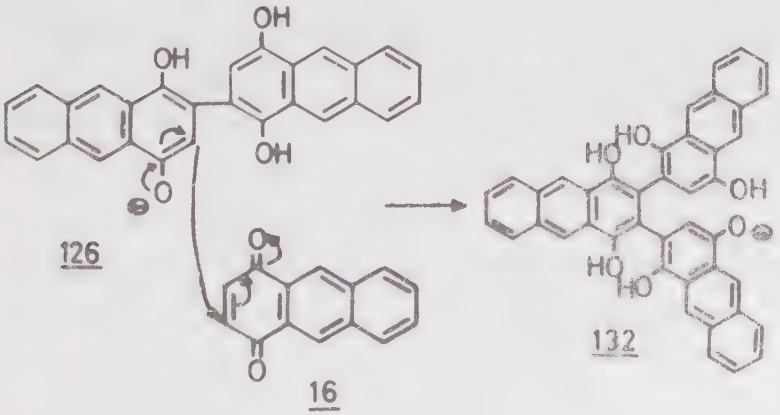


18



131

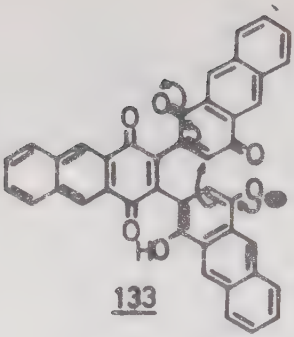
127 sollte auch aus 131 und 16 entstehen; aus 131 und 124 oder 126 und 16 wäre 132 zu erwarten, und auch 133 sollte cyclisieren.



126

16

132



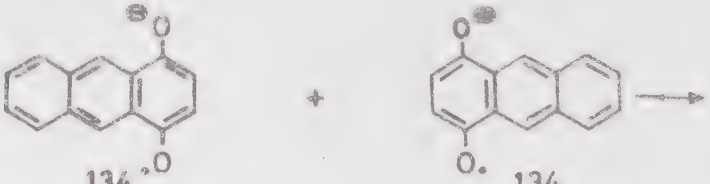
133

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der 18-Synthese wäre der Übergang des Dimeren in das Trimere, in Übereinstimmung damit, daß außer 126 kein Vorprodukt von 18 gefunden wurde. Entsprechend der Bruttogleichung

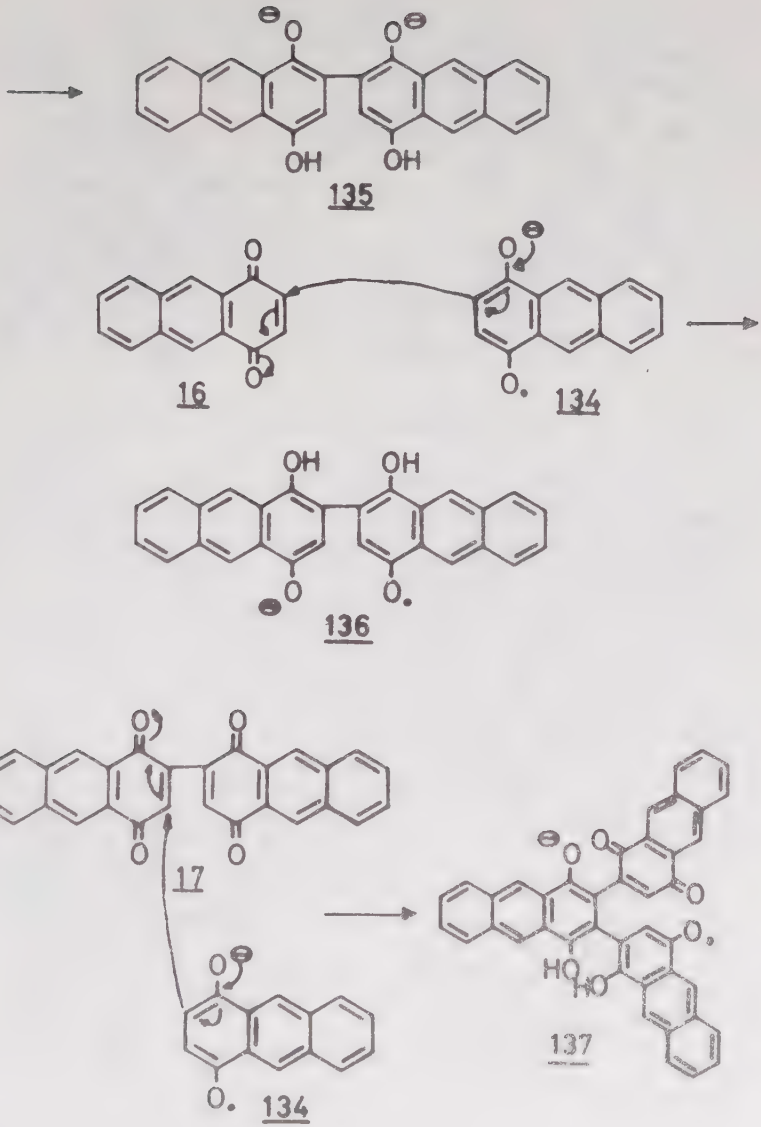
6 Mol 16 ⟶ 1 Mol 18 + 3 Mol 44

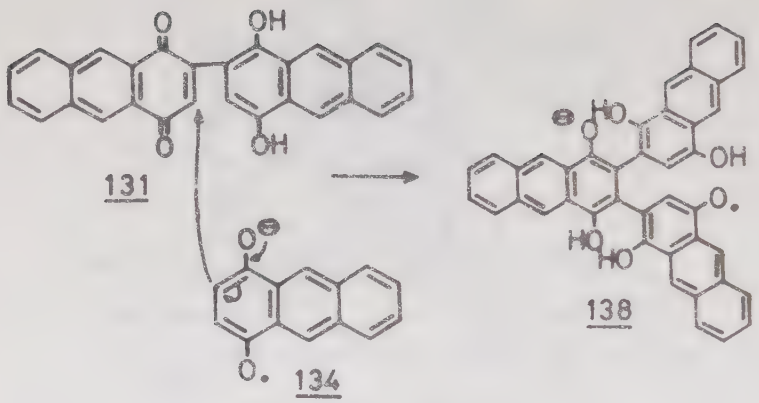
erhielt man 18 und 44 im Molverhältnis von etwa 1:3; 44 wurde als Acetat isoliert [17,18].

Radikal-Anionen (134) sollten sich in prinzipiell gleicher Weise an das Chinon 16 anlagern, jedoch eine höhere Reaktivität zeigen: Nach 134 + 134 ⟶ 135 oder 16 + 134 ⟶ 136 würde ein Dimeres, durch analoge Reaktion von 134 mit 17 oder 131 ein Trimeres (137 oder 138) entstehen, das analog der Phenolat-Addition cyclisiert.

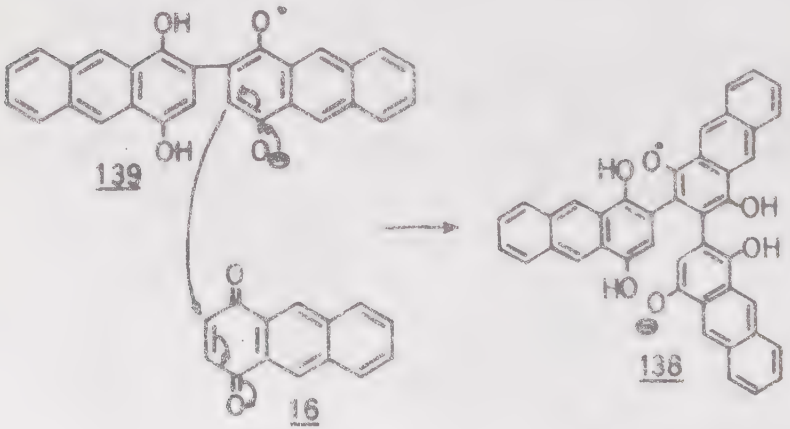


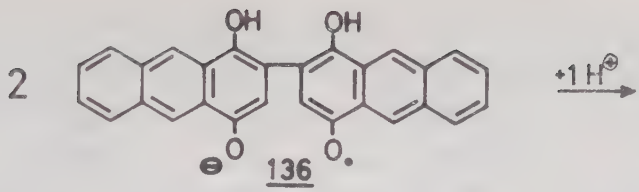
134 134


OH
OH
135
16
134
OH
OH
136
17
134
137
HO
HO

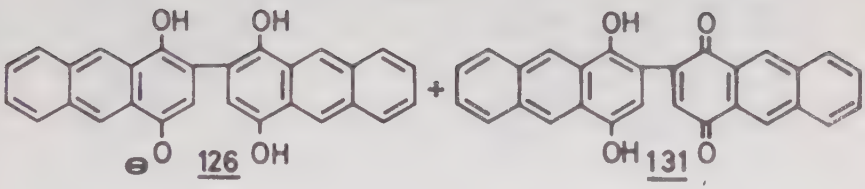


136, falls es nicht als 139 mit 16 zu 138 wird, könnte entweder zu 126 und 131 disproportionieren, oder durch 16 zu 126 und 17 oxydiert werden.



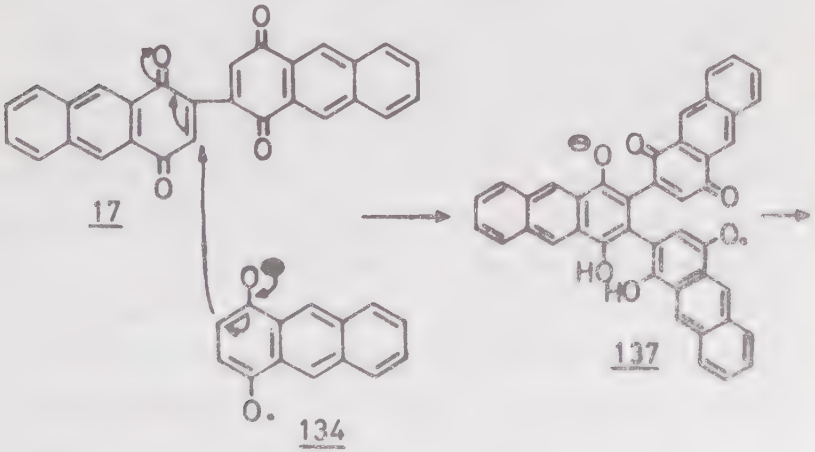


136



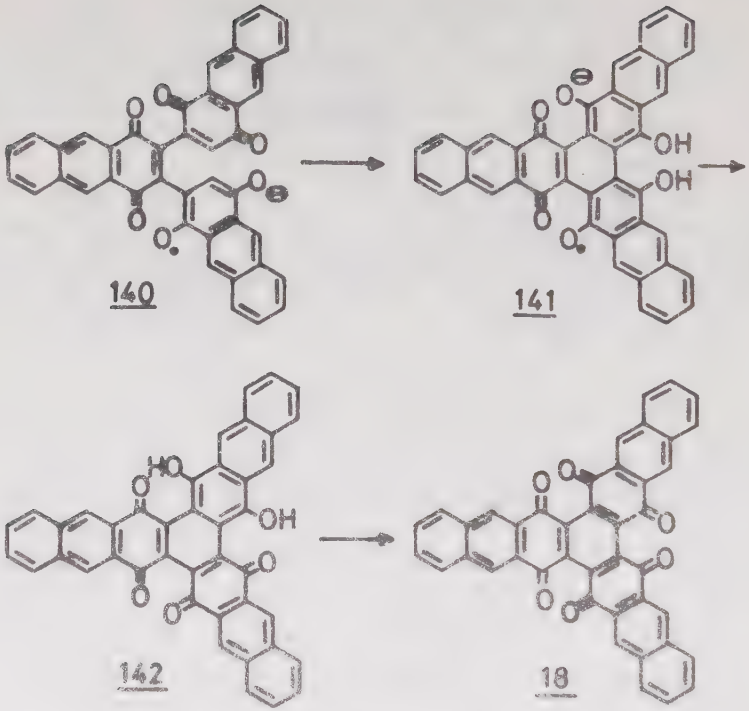
126 131

Analoge Reaktionen würden Trimerisierung und cyclo-Trimerisierung, ausgehend von Dimeren unterschiedlicher Oxydationsstufe, ermöglichen und schließlich zu 18 führen; z.B.: 1. Addition von 134 an 17 zu 137; 2. Oxydation von 137 zu 140; 3. Cyclisierung von 140 zu 141; 4. Oxydation von 141 über 142 zu 18. Alle Vorprodukte von 18 können 16 zu 134 reduzieren, das erneut in die Reaktion eingeht.



17 137

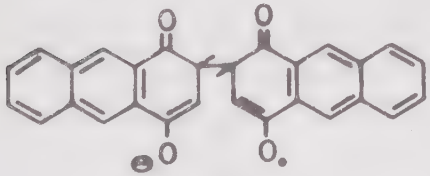
134



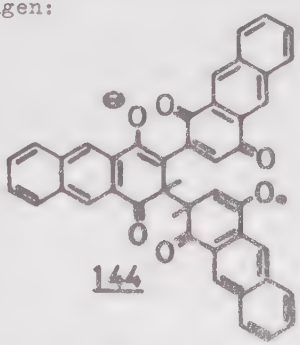
Anaerob angesetzte Lösungen von Naphthochinon (4)/Naphthohydrochinon, Naphthazarin (7) und 5.6.7.8-Tetrahydrochinizarin (10) in Ammoniak oder Pyridin/Triäthanolamin zeigen an Intensität zu- und wieder abnehmende ESR-Spektren, deren Feinstruktur zeigt, daß Radikal-Anionen der Monomeren vorliegen[21,62]. Bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Chinonen 10, 47 und 120 gelang der ESR-spektroskopische Nachweis von Radikalen leicht, die Analyse der Feinstruktur war dagegen durch meßtechnische Schwierigkeiten und schnelle Veränderungen in den Lösungen nicht möglich;

der zeitliche Intensitätsverlauf des ESR-Signals ließ aber auch hier Radikal-Anionen vermuten. Wenn in Chinon/Hydrochinon-Lösungen mit zunehmender Konzentration Radikal-Anionen entstehen, ist kaum zu bezweifeln, daß sie wie angegeben unter C-C-Verknüpfung reagieren.
Offen bleibt jedoch, in welchem Ausmaß Ringverknüpfungen über Radikal-Anionen mit Phenolat/Chinon-Additionen konkurrieren; denn das ESR-Spektrum und sein Intensitätsanstieg zeigen lediglich, daß durch C-C-Verknüpfungen Verbindungen entstehen, die das Chinon zum Radikal-Anion reduzieren, sagen aber nichts über den Verknüpfungsmechanismus aus. Möglich ist daher, daß nicht radikalische Verknüpfung dominiert, sondern Phenol/Chinon-Addition, gefolgt von schnellen, zu Radikal-Anionen führenden Folgereaktionen, die allein im ESR-Spektrum sichtbar werden.

Einen direkten Beweis würde das RASER-Spektrum des Intermediärproduktes 143 bzw. 144 erbringen:



143



144

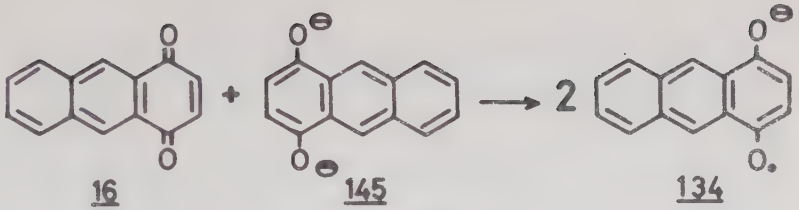
Obwohl unter Reaktionsbedingungen im NMR-Röhrchen die cyclo-Trimeren des 1.4-Anthrachinons (16) und 7-Methyljuglons (120) ausfielen, konnten keine RASER-Signale nach-

gewiesen werden. Durch dieses Ergebnis kann allerdings ein Radikal-Mechanismus nicht ausgeschlossen werden: Bei einer zu kleinen Konzentration an spin-polarisierten Molekülen oder einer nicht in die Zeitspanne von 10^{-3} bis 10^{-8} sek fallenden Lebensdauer der Radikal-Anionen wäre keine Emission zu beobachten. Ursache kann eine zu langsam bzw. zu schnell ablaufende Reaktion oder die zu geringe Löslichkeit der Zwischenprodukte sein.

Die übrigen in dieser Arbeit untersuchten Chinone wurden nicht vermessen, da sie entweder zu langsam reagieren, zu geringe Ausbeuten ergeben, oder da ihre Umsetzungsprodukte nicht genügend löslich sind.

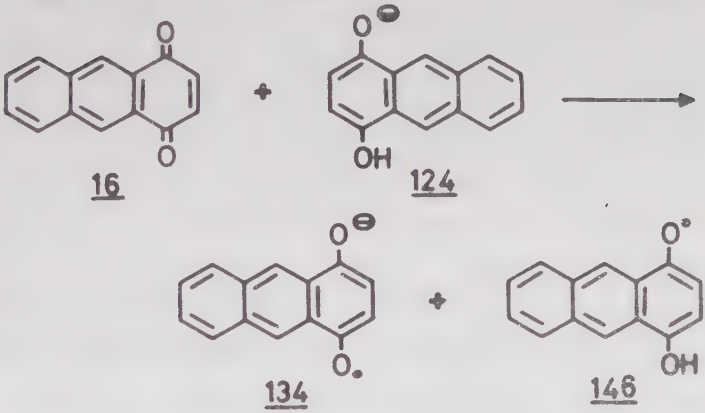
Radikal-Anionen 134 könnten aus 16/44 entstehen [13]: 1. In wäßrigem Alkalihydroxyd - hier auch ohne 44, vergl.[63] - oder Pyridin/Triäthanolamin bzw. Äthanol/Piperidin durch Komproportionierung des entstandenen 44 nach 16 + 126 ⟶ 2 134, analog zur Bildung von Semichinon-Anionen in wäßrig-alkalischer Lösung alkylsubstituierter 2-Hydroxy-benzochinone und der zugehörigen Hydrochinone [64] oder der Einwirkung von Alkali auf 2,6-Dimethoxy-benzochinon [65], 2. In Pyridin, in dem die 44-Konzentration gering sein sollte, nach 16 + 124 ⟶ 134 + 146, wobei das sehr instabile 146 schnell zu 16 und 44 disproportioniert, sofern es nicht zu 134 deprotoniert wird oder im Lösungsmittelkäfig mit 134 zu 126 dimerisiert. 3. In stark und schwach basischen Solvenzien durch Phenoladdition von 124 an 16 zu 126, das 16 zu 134 reduziert.

1)

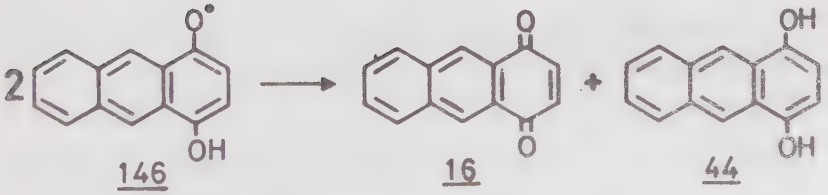


16 145 134

2)

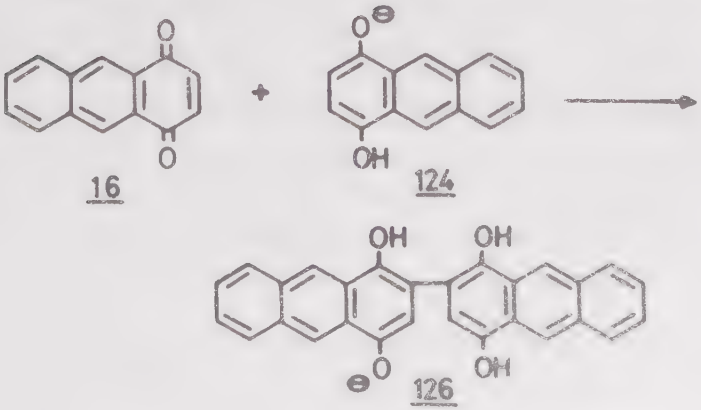


16 124 134 146



146 16 44

3)



16 124 126

11 Die Rolle der Hilfsbase bei der Bildung von Radikal-Anionen

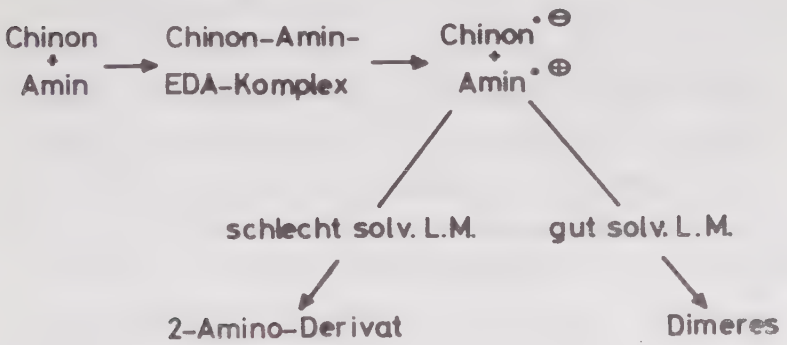
Nach neueren Untersuchungen von Yamaoka und Nagakura [65] entstehen aus Benzochinon und seinen Chlorderivaten mit Aminen auch ohne Beteiligung von Hydrochinonen Radikal-Anionen: Mit primären und sekundären Aminen wurden elektronenspektroskopisch Peaks mit langwelliger Absorption und erst steigender, dann fallender Intensität beobachtet, die den Radikal-Anionen der Chinone zugeordnet wurden; in einer schnellen Folgereaktion bildeten sich die Amin-Addukte. Tertiäre Amine, wie Tri-n-butylamin, erzeugten in Äthanol stabile stationäre Radikal-Konzentrationen, unabhängig davon, ob das Lösungsmittel wasserfrei war, oder nicht.

Die Konzentration der Radikal-Anionen war lösungsmittelabhängig: In besser solvatisierenden Lösungsmitteln, wie Äthanol, entstanden hohe Konzentrationen, während in unpolareren Lösungsmitteln, wie Äther, nur stärker elektronenaffine Chinone, wie Chloranil, reagierten.

Sterische Effekte äußerten sich darin, daß Methylamin Radikal-Anionen erzeugte, nicht dagegen Dimethylamin, obwohl dieses ein geringeres Ionisationspotential hat als Methylamin; auch mit Tri-n-butylamin, das ein noch kleineres Ionisationspotential besitzt, entstehen schwerer Radikal-Anionen als mit Methylamin.

Möglicherweise werden bei den Umsetzungen von Chinonen mit Aminen zunächst n-π-EDA-Komplexe gebildet, die dann in

Chinon-Radikal-Anionen und Amin-Radikal-Kationen zerfallen. Wenn die Solvatationskraft des Lösungsmittels nicht ausreicht, das Ionenpaar zu trennen, könnten sich im Solvenskäfig in einem Folgeschritt mit primären und sekundären Aminen die Amin-Addukte bilden. In gut solvatisierenden Lösungsmitteln muß man dagegen mit freien Radikal-Kationen und Radikal-Anionen rechnen, deren Reaktivität sich nun auch auf andere Chinon-Moleküle erstrecken kann: Hier wären daher Amin-Addukte und Dimere sowie cyclo-Trimere zu erwarten.



Die Reaktionen von Chinonen mit Piperidin bestätigen diese Behauptungen: Chinizarin (13) [66], 9.10-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (28) und 9.10-Dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1.4-anthrachinon (47) geben mit Piperidin in Pyridin nur die 2-Piperidino-Derivate, in Piperidin/Äthanol diese nur in untergeordneter Menge, und hauptsächlich Dimere und cyclo-Trimere.

In Lösungsmitteln mit hohen Dielektrizitätskonstanten (DK) scheinen also Di- und cyclo-Trimerisierungen vor Amin-

Additionen bevorzugt zu sein. Danach sollte Formamid (DK ≈ 120) als Lösungsmittel für die Di- und cyclo-Trimerisierung besonders geeignet sein.

9.10-Dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1.4-anthrachinon (47) reagierte jedoch schon mit Formamid allein zu 2-Amino-9.10-dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1.4-anthrachinon (74a), weswegen weitere Versuche mit Piperidinzusatz unterlassen wurden.

Sterisch wenig gehinderte tertiäre Amine wären als Katalysatoren für Chinon-Di- und cyclo-Trimerisierungen besser als primäre und sekundäre Amine geeignet, da sie keine Additionen eingehen können. Frühere [17] und die oben beschriebenen Untersuchungen an Naphthochinonen und Anthrachinonen zeigen aber, daß Piperidin trotz der konkurrierenden Addition höhere Ausbeuten an Dimeren und cyclo-Trimeren ergibt als Triäthanolamin oder Pyridin; in Triäthylamin, N-Benzyl-piperidin und Dimethyl-benzylamin wurden keine Umsetzungen nachgewiesen, auch mit Diaza-bicyclooctan und N.N.N'.N'-Tetramethyl-1.8-diamino-naphthalin ('Protonenschwamm') als Katalysator ließen sich keine Di- oder cyclo-Trimerisierungen erzwingen. Nur besonders reaktive Chinone, wie 1.4-Anthrachinon (1c), Juglon (102) und 7-Methyl-juglon (120) konnten in Pyridin allein umgesetzt werden.

Ein Reaktionsablauf über Chinon-Amin-EDA-Komplexe als Zwischenstufe muß notwendigerweise vom Ionisationspotential bzw. der Elektronen-Donatorfähigkeit des Amins abhängig sein: Ein starker Donator sollte höhere Konzentra-

tionen an Radikal-Anionen erzeugen; dadurch würde der erste Schritt der Chinon/Radikal-Anion-Addition begünstigt, wodurch die Ausbeute an Dimerem, vielleicht auch an cyclo-Trimerem, steigen müßte.

Danach sollte N.N.N'.N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin die höchsten Ausbeuten an Dimerem ergeben, denn dieses Amin hat nach der Literatur [67-69] die größte Donatorfähigkeit, müßte also besonders hohe Konzentrationen an Radikal-Anionen erzeugen.

1.4-Naphthochinon (4), 1.4-Anthrachinon (16), 9.10-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (28) und 9.10-Dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1.4-anthrachinon (47) wurden mit ihren Hydrochinonen (Molverhältnis 10:1) in Äthanol unter Stickstoff 15 h mit Tetramethyl-p-phenylendiamin auf 45°C erwärmt. Aus 1.4-Naphthochinon (4) und 1.4-Anthrachinon (16) hatten sich die entsprechenden cyclo-Trimeren 6 und 18 mit 4 bzw. 20 Proz.d.Th. gebildet, bei 28 und 47 waren chromatographisch keine Umsetzungsprodukte nachweisbar.

Nach diesen Ergebnissen ist anzuzweifeln, daß Amin-Chinon-EDA-Komplexe in der vermuteten Weise maßgeblich an den Dimerisierungen und cyclo-Trimerisierungen beteiligt sind; wahrscheinlich ist die Basizität des Amins für dessen katalytische Wirksamkeit mitverantwortlich. Die von Yamaoka und Nagakura [66] bei der Einwirkung von Aminen auf Benzochinone nachgewiesenen Radikal-Anionen setzten sich zwar zu den Amin-Addukten um, die Autoren beschrieben aber keine weiteren Umsetzungsprodukte.

Die Leichtigkeit der Addition von Radikal-Anionen (oder auch Anionen) an Chinone sollte mit deren Elektronenaffinität (bzw. Acceptorstärke) parallellaufen. Es wurde daher versucht, die Acceptorstärke der in dieser Arbeit untersuchten Chinone aus der Lage der CT-Bande des Acceptors mit einem geeigneten Donator zu bestimmen. Dazu muß die Lage des CT-Absorptionsmaximums genau bekannt sein.

Nun zeigen aber nicht alle EDA-Komplexe von den Absorptionen der Komponenten deutlich getrennte CT-Banden: In manchen Fällen sind nur die Maxima der Komponenten in Lage und Extinktion verändert, oder im IR-Spektrum werden einzelne, in den reinen Verbindungen verbotene Schwingungen aktiviert. Aus solchen Daten ist eine Berechnung der Acceptorstärke kaum möglich.

Die Energie $h \cdot \nu_{CT}$ der CT-Bande ist nach

$$h \cdot \nu_{CT} = I_D - E_A - C$$

abhängig von der Ionisierungsenergie I_D des Donators, der Acceptorstärke E_A des Chinons und einer Konstanten C. Es liegt also nahe, eine Reihenfolge der $h \cdot \nu_{CT}$-Energien des gleichen Donators mit verschiedenen Acceptor-Chinonen aufzustellen, um auf diese Weise eine Vorstellung über die relative Abstufung der Acceptorstärke zu bekommen. Durch Messung der CT-Absorption $h \cdot \nu_{CT_2}$ eines Acceptors mit bekannter Elektronenaffinität E_{A_2} wäre eine quantitative Auswertung möglich; das setzt aber voraus, daß eine größere Anzahl geeigneter Donatoren zur Verfügung steht, da bei den

Messungen durch die Bandenbreite des CT-Maximums ein großer Fehler auftritt, der eine Ausgleichsrechnung erforderlich macht [66]. Die Acceptorstärke (bzw. Elektronenaffinität) E_{A_1} des untersuchten Chinons erhält man dann aus der Beziehung

$$h \cdot \nu_{CT_1} - h \cdot \nu_{CT_2} = E_{A_2} - E_{A_1} + C_2 - C_1 .$$

Die Differenz $C_2 - C_1$ zeigt angeblich nur eine geringe Abhängigkeit von der Struktur der Substanzen und soll in der Größenordnung von 0.4 eV liegen [70].

Die Naphthochinon-Derivate 100, 102 und 120 zeigten mit einer konzentrierten Lösung von Pyren in Chloroform als Hinweis auf Komplexbildung zwar eine sichtbare Farbvertiefung, in den Spektren war jedoch nur ein im Langwelligen stark verbreiterter Anstieg der Chinon-Eigenabsorption zu erkennen, keine gesonderte CT-Bande. Die starken Donatoren Phenothiazin, Tetracen, o-Tolidin, N.N-Dimethyl-anilin und N.N-Diäthyl-anilin zeigten gleiche Ergebnisse. Selbst das in der untersuchten Reihe am stärksten elektronenaffine 1.4-Naphthochinon (4) gab mit N.N-Dimethyl-anilin nur eine Schulter bei 470± 10 nm.

Die CT-Bande von N.N.N'.N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin mit Tetracyan-äthylen (TCNE) liegt bei 965 nm (TCNE/Pyren: 724 nm). Die Banden aller in dieser Arbeit untersuchten Chinone müssen also kürzerwellig liegen, da Chinone zweifellos kleinere Elektronenaffinitäten als TCNE besitzen.

Mit 1.4-Anthrachinonen wurden keine CT-Absorptionen be-

obachtet. Von den untersuchten Naphthochinonen gaben nur die Komplexe von Tetramethyl-p-phenylendiamin mit Naphthochinon (4) selbst, 5-Methyl-1.4-naphthochinon (100), Juglon (102), Dijuglon (114), cyclo-Tri-juglon (113) und 7-Methyl-juglon (120) auswertbare CT-Absorptionen. Xylospyrin (19b) zeigte nur einen sehr stark verbreiterten Anstieg der Absorption, von den Dimeren 73 und 94 stand nicht genügend Substanz zur Verfügung.

Alle Messungen wurden in Methylenchlorid durchgeführt, da in diesem Lösungsmittel oder in Tetrachloräthan die CT-Banden **längerwellig** als in allen anderen in der Literatur aufgeführten Lösungsmittel erscheinen, Methylenchlorid aber besser zu handhaben ist als Tetrachloräthan.

Unter der Annahme, daß die nicht komplexierbaren Chinone kleine Elektronenaffinitäten haben, ergibt sich folgende Reihe zunehmender Acceptorstärke:

Naphthazarin-dimethyläther (92a), 9.10-dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1.4-anthrachinon (47), cyclo-Tri-9.10-dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1.4-anthrachinon (75) (alle keine CT-Banden) < 5-Methyl-1.4-naphthochinon (100)(560 nm) < 1.4-Naphthochinon (4)(587 nm) < 7-Methyl-juglon (120) < (650 nm) < Juglon (102)(655 nm), Di-juglon (114)(655 nm) < cyclo-Tri-juglon (113)(ca. 660 nm).

Bei den Monomeren laufen die beobachteten qualitativen Reaktivitäten und die relativen Acceptorstärken parallel: So entsteht das Dimere 94 des Naphthazarin-dimethyläthers (92a) nur zu 1 Prozent (bezogen auf eingesetztes Chinon;

12 Proz., bezogen auf umgesetztes Chinon); 5-Methyl-1.4-naphthochinon (100) bildet im Verlauf von Tagen 10 - 37 Prozent cyclo-Trimeres **106**, aus 1.4-Naphthochinon (4) entsteht Triphthaloylbenzol (6) mit 58 Proz.d.Th. in 22 h bei Raumtemperatur, und Juglon (102) und 7-Methyl-juglon (120) reagieren bei Raumtemperatur innerhalb von Minuten und geben 49 bzw. 76 Proz.d.Th. 113 und 19b.

Diese Vergleiche müssen mit allen Vorbehalten betrachtet werden und können nur Vorbereitung zu genaueren Messungen sein: Eine Korrelation von Ausbeuten und Acceptorstärken ist nur dann zulässig, wenn die Reaktion kinetisch kontrolliert ist. Dies trifft aber bestimmt nicht für alle Schritte der Dimerisierung oder cyclo-Trimerisierung zu. Die Reihe der Acceptorstärken gibt aber sicher die Reihenfolge der Chinon-Reaktivitäten bei der Addition von Radikal-Anionen oder Anionen richtig wieder; diese sollten sich noch in den Endausbeuten wiederspiegeln, da alle Umsetzungen vermutlich nach einem prinzipiell gleichen Mechanismus ablaufen.

Die Beobachtung, daß die in dieser Arbeit untersuchten 1.4-Anthrachinone keine CT-Banden gaben, deckt sich mit der Tatsache, daß die Elektronen-Polarisierbarkeit im Ring von Benzochinon über Naphthochinon zu höher kondensierten Systemen zunimmt, wodurch notwendigerweise die Acceptorfähigkeit verringert wird. Die dabei parallel ansteigende Donatorfähigkeit der untersuchten Anthrachinone war allerdings noch nicht stark genug, um mit TCNE EDA-Komplexe zu bilden.

12 Messung von Halbwellenpotentialen

Das Redox-Potential ist ein Maß für die Elektronenaffinität eines Chinons: Je stärker negativ das Redox-Potential der Verbindung ist, um so geringer ist ihre Elektronenaffinität. Redox-Messungen sollten daher ebenso zu einer Reihenfolge der Reaktivitäten führen wie die EDA-Messungen, jedoch auch eine Beurteilung der Anthrachinone gestatten, da prinzipiell das Redox-Potential eines jeden Chinons gemessen werden kann.

Die Ergebnisse der voltametrisch bestimmten Halbwellenpotentiale wurden in Tabelle I zusammengefaßt. Zur Charakterisierung der dimeren und cyclo-trimeren Chinone wurden auch deren Potentiale gemessen. Die Reihenfolge in der Aufstellung richtet sich nach dem Halbwellenpotential der Radikal-Anion-Stufe; wenn die Werte zweier aufeinanderfolgender Chinone jedoch innerhalb der Fehlergrenze von ±30 mV übereinstimmten, nach dem Potential des Dianions. Die Werte der dritten Spalte konnten nicht zugeordnet werden.

Die gemessenen Potentiale stimmen wieder mit der Reihenfolge der Reaktivitäten und - mit den oben erwähnten Vorbehalten - mit den Ausbeuten an Dimeren oder cyclo-Trimeren überein (Tabelle II S. 105). Auch bei den Anthrachinonen findet man eine analoge Abstufung.

Die Redox-Messungen sind mit einiger Vorsicht zu beurteilen, da die Reihenfolge der Potentiale in Methylenchlorid nicht mit der in aminhaltigem Äthanol übereinstimmen muß,

Tabelle I

Halbwellenpotentiale $E_{1/2}$

Alle Angaben auf ±0.03 Volt genau. Die Werte der ersten Spalte geben das Potential bis zur Stufe des Radikal-Anions an, die der zweiten das Potential bis zur Dianion-Stufe; die Ergebnisse der dritten Spalte konnten nicht zugeordnet werden. Alle Angaben in Volt.

9.10-Dimethyl-anthrachinon (76a)	-1.04	-1.62	--
9.10-Dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1.4-anthrachinon (47)	-0.95	-1.71	--
9.10-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (28)	-0.95	-1.65	--
Naphthazarin-dimethyläther (92a)	-0.92	-1.54	--
5.8;5′,8′-Tetramethoxy-2.2′-bianthra-1.4;1′.4′-dichinon (88)	-0.94	-1.36	--
1.4-Anthrachinon (16)	-0.84	-1.56	--
5-Methyl-1.4-naphthochinon (100)	-0.82	-1.52	--
5.8-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (77a)	-0.81	-1.37	--
1.4-Naphthochinon (4)	-0.74	-1.53	--
5.8;5′.8′-Tetramethoxy-2.2′-binaphthyl-1.4;1′.4′-dichinon (94)	-0.76	-1.27	--
cyclo-Tri-9.10-dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1.4-anthrachinon (75)	-0.71	-1.23	--

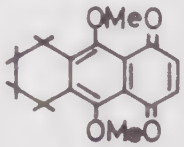
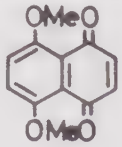
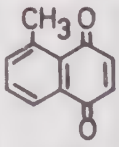
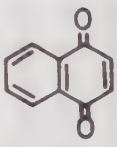
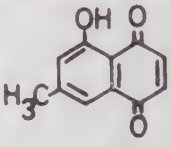
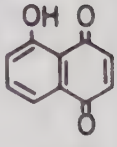
noch Tabelle I

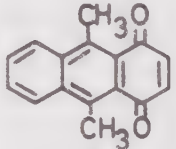
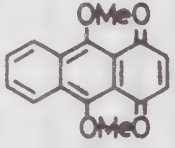
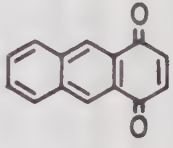
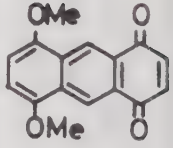
9.10;9'.10'-Tetramethoxy-5.6.7.8; 5'.6'.7'.8'-oktahydro-2.2'-bianthra-1.4;1'.4'-dichinon (73)	-0.70	-1.09	--
7-Methyljuglon (120)	-0.66	-1.41	--
cyclo-Tri-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (57)	-0.66	-1.08	--
9.10;9'.10'-Tetramethoxy-2.2'-bianthra-1.4;1'.4'-dichinon (59)	-0.65	-1.04	--
cyclo-Tri-5-methyl-1.4-naphthochinon (106)	-0.65	-1.03	
Juglon (102)	-0.55	-1.15	-1.86
Xylospyrin (19b)	-0.41	-0.70	-1.28
Dijuglon (114)	-0.38	-0.79	-1.11
cyclo-Trijuglon (113)	-0.39	-0.77	-1.09

die gemessenen Halbwellenpotentiale nicht mit den Standardpotentialen identisch sind, und Oberflächenreaktionen an der Elektrode die Meßergebnisse verfälscht haben könnten. So konnte bei allen Methoxy-chinonen eine teilweise Entmethylierung beobachtet werden, kenntlich an der Farblackbildung mit dem im Elektrolysegefäß befindlichen Aluminiumoxyd. Auch eine Reduktion des aromatischen Kerns ist nicht auszuschließen. Besonders bei den Hydroxy-chinonen sind Störungen am Auftreten eines dritten Potentialsprungs deutlich sichtbar.

Tabelle II

EDA-Banden von Naphthochinon-Derivaten mit N.N.N'.N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin in Methylenchlorid und Halbwellenpotentiale von Naphthochinonen und Anthrachinonen

						
	47	92a	100	4	120	102
λ_{max} (nm)	-	-	550	587	650	655
$E_{1/2}$ (Volt)						
Rad.-Anion	-0.95	-0.92	-0.82	-0.74	-0.60	-0.55
Dianion	-1.71	-1.54	-1.51	-1.53	-1.41	-1.15

				
	76a	28	16	77a
Rad.-Anion	-1.04	-0.95	-0.84	-0.81
Dianion	-1.62	-1.65	-1.56	-1.37

13 Der Reaktionstyp der basisch-katalysierten Dimerisierung und cyclo-Trimerisierung

Alle eigenen Versuchsergebnisse und die anderer Autoren können mit einem Reaktionsablauf über Anionen oder Radikal-Anionen erklärt werden, da direkte Hinweise auf den einen oder anderen Mechanismus fehlen. Die Ergebnisse sind:

1. Aus reinen Chinonen werden in wäßrig-alkalischer Lösung Radikal-Anionen gebildet [64,65].
2. Primäre, sekundäre und tertiäre Amine erzeugen in gut solvatisierenden Lösungsmitteln aus Chinonen Radikal-Anionen [66]; diese Reaktion läuft ohne Beteiligung von Hydrochinonen ab.
3. In den cyclo-Trimerisierungsansätzen ließen sich unter Reaktionsbedingungen Radikale nachweisen; die Analyse der Feinstruktur gelang in einigen Fällen [21] und bewies das Vorliegen von Radikal-Anionen der Ausgangs-Chinone, nie jedoch Radikal-Anionen von Reaktions-Folgeprodukten. Der zeitliche Intensitätsverlauf der Radikal-Konzentration entspricht dem Reaktionsablauf.
4. Eigene RASER-Experimente verliefen negativ.

Falls an den Reaktionen Radikal-Anionen beteiligt sind, sollten auch elektrolytisch erzeugte Radikal-Anionen mit überschüssigem Chinon Dimerisierungen und cyclo-Trimerisierungen eingehen.

In einer Suspension von 1,4-Naphthochinon (4) in Äthanol, das 5 Proz. Triäthanolamin und 3 Proz. Tetrabutyl-ammonium-

bromid enthielt, erzeugte ich an einer Quecksilberkathode Radikal-Anionen, deren Bildung an braunen Schlieren über dem Quecksilber kenntlich war. Es kann ausgeschlossen werden, daß gleichzeitig Hydrochinon-Dianionen entstanden, da diese erst bei höherem Reduktionspotential auftreten.

Die Lösung färbte sich langsam braun, dann braunschwarz; ein Niederschlag war auch nach 10 h (20°C) nicht ausgefallen.

In der Lösung ließen sich Naphthochinon (4), geringe Mengen einer blau fluoreszierenden Verbindung und braune, im Chromatogramm nicht laufende Verbindungen nachweisen. Größere Mengen des zu erwartenden 1.4-Dihydroxy-naphthalins (durch Disproportionierung des Radikal-Anions zum Chinon und zum Hydrochinon-Dianion, das in der Lösung protoniert wird) hatten sich nicht gebildet; vermutlich, weil dieses an der Anode sogleich wieder zum Chinon oxydiert wurde (Elektrolyse ohne Diaphragma).

Wenn elektrolytisch erzeugte Radikal-Anionen mit überschüssigem Chinon nicht unter Dimerisierung und cyclo-Trimerisierung reagieren, muß ein radikal-anionischer Mechanismus der Reaktion ausgeschlossen werden.

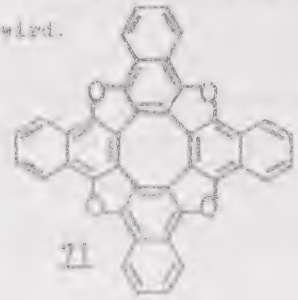
Möglicherweise werden die ESR-spektroskopisch beobachteten Radikal-Anionen erst in einem Reaktionsfolgeschritt gebildet: Die Oxydation eines Leukodimeren, z.B. 131, durch monomeres Chinon , ist sicher eine Folge von Ein-Elektronen-Schritten. Man muß also auch bei einer rein an-

ionisch verlaufenden Addition mit Radikal-Anionen rechnen. Unbekannt ist nur, ob diese Radikal-Anionen ebenfalls Additionsreaktionen eingehen, bzw. in welchem Ausmaß sie an der Dimerisierung und cyclo-Trimerisierung beteiligt sind. Diese Frage kann aus den vorliegenden Versuchsergebnissen nicht beantwortet werden. Auch elektrolytisch erzeugte Radikal-Anionen des Naphthazarins (7) reagieren nicht unter Dimerisierung [62].

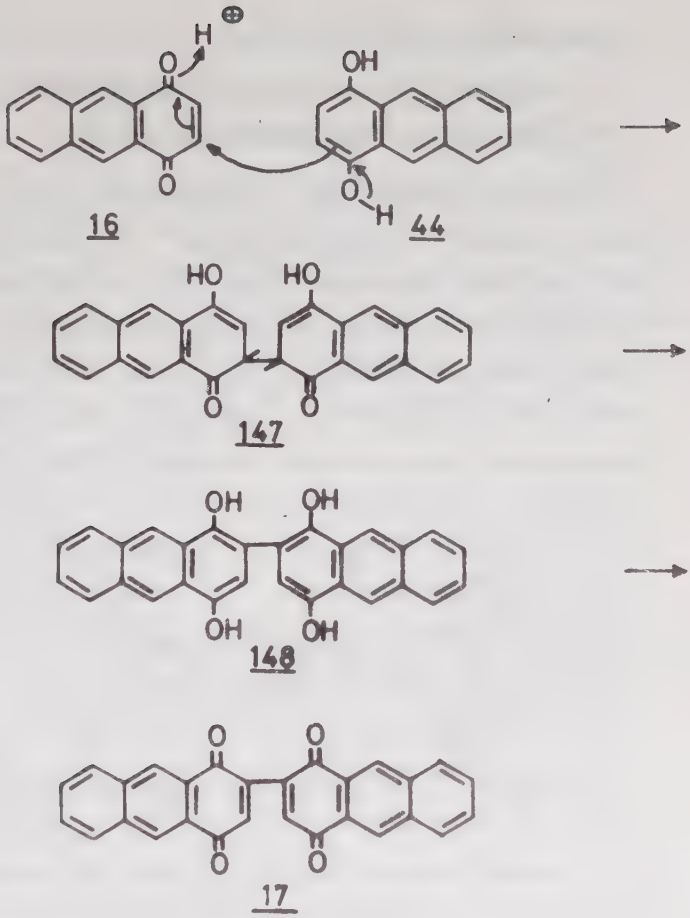
14 Zum Mechanismus der Cyclisierung in Eisessig

Für die in einigen Fällen erfolgreichen cyclo-Trimerisierungen von Chinonen unter sauren Bedingungen wurden in der Literatur noch keine Mechanismen diskutiert [10,13,18,42]. Bei Reaktionen in Eisessig erhielt man cyclo-trimere Chinone, in verd. Schwefelsäure aus Naphthochinon (4) das Tetramere 71.

Für den Mechanismus wäre als einleitende Reaktion eine Protonierung denkbar, an die sich ein nukleophiler Angriff durch Hydrochinon anschließt; das zunächst entstandene Intermediärprodukt, z.B. 147 aus 16 und 44, tautomerisiert zu 148, das durch Luftsauerstoff oder Nitrobenzol zum Dimeren 17 oxydiert wird.



71



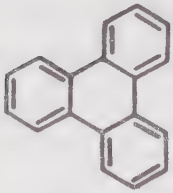
Die Leichtigkeit, mit der Reaktion erfolgt - 71 entsteht aus Naphthochinon/Naphthohydrochinon in Eisessig/Schwefelsäure innerhalb weniger Minuten [42] - läßt auch hier einen ionischen Mechanismus vermuten.

Theoretischer Teil II

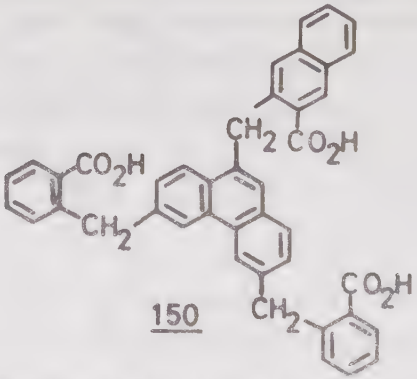
15 Reduktion von cyclo-Tri-1.4-anthrachinon (18)

a) Reduktion zu Decastarphen-(3.3.3) (20)

Anthra[2.3-j]heptaphen - Decastarphen-(3.3.3) - (20) wurde erstmals von Clar und Mullen [22] synthetisiert, die an linear anellierten Benzologen des Triphenylens (149) die Nichtexistenz einer dreifachen aromatischen Konjugation zu beweisen versuchten. Aus Phenanthren wurde über vier Stufen 150 dargestellt, das unter reduzierenden Bedingungen zu 20 cyclisierte. Die Gesamtausbeute wurde nicht angegeben.



149



150

cyclo-Tri-1.4-anthrachinon (18), das mit 80 proz. Ausbeute aus 1.4-Anthrachinon (16) zugänglich ist [17,18], konnte ich durch Zinkstaubschmelze unter den von Clar [22] genannten Bedingungen nur mit 3 Proz.d.Th. zu 20 reduzieren; die Hauptmenge von 18 wurde nicht angegriffen, ein Teil verkohlte offenbar.

Das so erhaltene Decastarphen-(3.3.3) (20) konnte nach chromatographischer Reinigung und Hochvakuumsublimation

die von Clar gefundenen Eigenschaften und das von ihm angegebene Elektronenspektrum.

Bei der elektrolytischen Reduktion von 18 an einer aus Graphit, Glaswolle, Zinkchlorid und 18 gepreßten Elektrode in einer Zinkchlorid/Natriumchlorid-Schmelze wurde ebenfalls 20 gebildet; diese Methode gab jedoch keine besseren Ausbeuten als die direkte Reduktion mit Zink in der Schmelze. Um zu einer rationelleren 20-Synthese zu gelangen, wurde versucht, die Reduktion von 18 zu 20 auf anderem Wege ergiebiger zu machen.

Zinkstaubdestillation im Wasserstoffstrom bei Normaldruck oder im Hochvakuum - bei Triphthaloylbenzol (6) und cyclo-Tri-naphthazarin (9) zu Naphthapentaphen (25) führend [11,71] - reduzierte 18 mit sehr geringer Ausbeute nur zu leichtlöslichen gelben, gelb fluoreszierenden Verbindungen, jedoch nicht zu 20.

In alkalischen Medien, wie Chinolin, Triäthanolamin und Pyridin, reduzierten Zink/Eisessig 18 zu dunkelbraunen Lösungen, aus denen verdünnte Salzsäure braune, leicht in Chloroform lösliche Niederschläge fällte. Das laut Chromatogramm kompliziert zusammengesetzte Gemisch enthielt weder Decastarphen-(3.3.3) (20), noch mit Chloranil zu 20 dehydrierbare 20-Vorstufen.

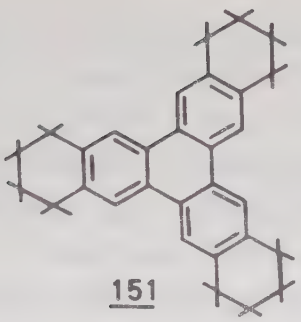
Zink in siedender Ameisensäure griff 18 nicht an, in heißer Polyphosphorsäure entstand dagegen wieder ein Gemisch größtenteils leichtlöslicher Verbindungen, jedoch kein 20.

Beim Eintragen von Lithium-aluminiumhydrid in eine heiße Suspension von 18 in Diäthylenglykol-diäthyläther entstand sofort eine braune Lösung, die sich bei Zugabe von Bortrifluorid-ätherat aufhellte und einen grünlichen Niederschlag abschied. Nach Hydrolyse und chromatographischer Aufarbeitung wurde ein Rohprodukt erhalten, aus dem nach Hochvakuumsublimation kristallisiertes, durch Elektronen- und Massenspektrum charakterisiertes Decastarphen-(3.3.3) (20) in 11 proz. Ausbeute gewonnen werden konnte.

b) Reduktion zu 5.8.13.16.21.24-Hexahydro-decastarphen (155) und 1.2.3.4.4a.5.8.8a.9.10.11.12.12a.13.16.16a.17.18.20.20a.21.24.24a-Tetrakosihydro-decastarphen-(3.3.3) (153)

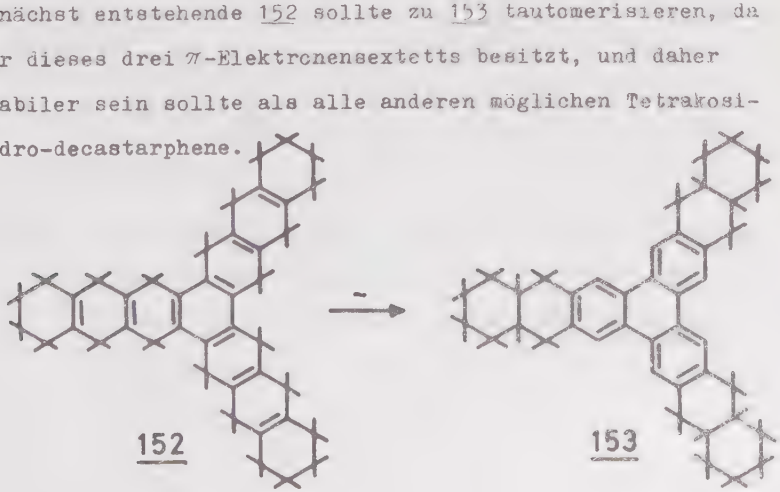
Jodwasserstoffsäure, bei 6 mit guter Ausbeute zu 25 führend [71], zersetzte 18 zu graphitglänzenden schwarzen Flittern, die beim Erhitzen in konz. Schwefelsäure ungelöst blieben und Jod abgaben. Unter milderen Bedingungen (fünfminutiges Erhitzen unter Rückfluß statt 5 h/200°C im Bombenrohr) entstanden braune, in Methanol und Chloroform leicht lösliche, rötlich fluoreszierende Gemische, die kein 20 enthielten.

Die Reduktion von Chinonen zu[illegible] kondensierter Aromaten mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Bombenrohr führt über die Entfernung der Chinonsauerstoffe hinaus, zumeist zu hydrierten[illegible]. Aus Tetrachlorbenzochinon (6) entstand[illegible] mit 90 Proz.d.Th. Tetrakosihydro-anthanthren (154),



151

Auch cyclo-Tri-1.4-anthrachinon (18) wird über die 20-Stufe hinausgehend reduziert. Beim dreistündigen Erhitzen im Bombenrohr auf 220°C verwandelte sich 18 in einen blaßgelben amorphen Bodenkörper. Aus dessen in Benzol schwerlöslichem Anteil erhielt man bei Chromatographie an Aluminiumoxyd I zu 35 bis 58 Proz. eine kristalline, blaßgelbe Verbindung, die in festem Zustand gelbgrün und in Lösung blau fluoreszierte; nach Analysenzahlen und hochaufgelöstem Massenspektrum lag ein Tetrakosihydro-decastarphen-(3.3.3) $C_{42}H_{48}$ vor. Das bei der Reduktion vermutlich zunächst entstehende 152 sollte zu 153 tautomerisieren, da nur dieses drei π-Elektronensextetts besitzt, und daher stabiler sein sollte als alle anderen möglichen Tetrakosihydro-decastarphene.

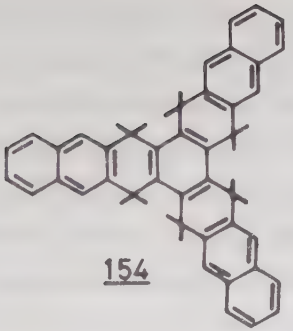


152 153

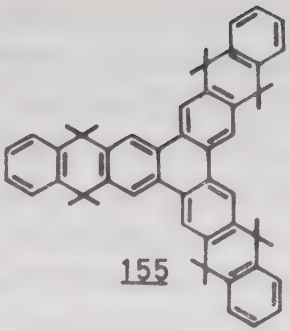
In Übereinstimmung damit gibt die Verbindung ein Triphenylenspektrum, und ist damit nach 153 zu formulieren. Der Kurvenunterschied oberhalb 280 nm ist vermutlich durch einen geringen Gehalt an anderen Reduktionsprodukten bedingt, die sich weder durch Kristallisation oder Chromatographie, noch durch Hochvakuumsublimation abtrennen ließen; sie sind offenbar für die gelbliche Farbe und die grüngelbe Fluoreszenz des Präparates verantwortlich, denn reines 153 sollte farblos sein und blau fluoreszieren. Die gegenüber 149 um 12 nm längerwellige Lage der ß-Banden bei 271 und 262 nm überrascht nicht, da Alkylsubstituenten von Aromaten im allgemeinen bathochrom wirken. Auffallend ist die im Vergleich zu 149 kleinere Extinktion der beiden Banden. Von 153 sind acht Stereoisomere formulierbar.

Unter etwas milderen Bedingungen (2 h/ 200°C) erhielt man bei gleicher Aufarbeitung wie bei 153 eine kristallisierte Verbindung, die nach hochaufgelöstem Massenspektrum und Analysenzahlen ein Hexahydro-decastarphen-(3.3.3) der Summenformel $C_{40}H_{30}$ ist. Das bei der Reduktion zunächst entstehende 154 enthält nur vier π-Elektronensextette und sollte daher instabiler sein als 155 mit sechs π-Elektronensextetts, in das sich 154 umlagern würde.

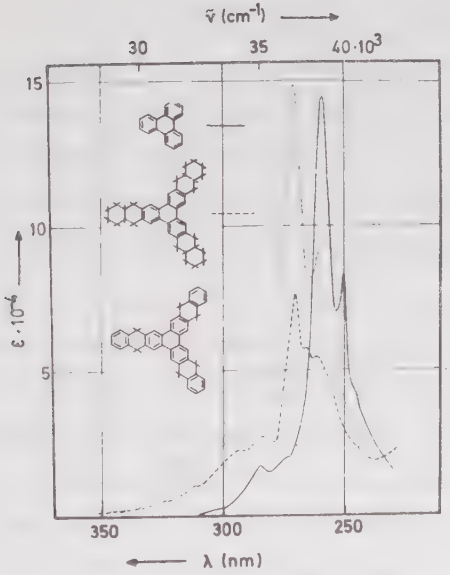
Die Struktur 155 wird dadurch bestätigt, daß das Elektronenspektrum dem des Triphenylens (149) sehr ähnlich ist. Die Maxima liegen längerwellig als bei 149.



154



155



Abbild.19 Elektronenspektren in Methylenchlorid ---- Tetrakosihydro-decastarphen-(3.3.3) (153)λ_{max} 285,271, 266.5,262.5 nm; ···· Triphenylen (149) λ_{max} 285.5 259,250 nm; —— Hexahydro-decastarphen-(3.3.3) (155)λ_{max} 296, 271, 261 nm.

Tetrakosihydro-decastarphen-(3.3.3) (153) und Hexahydro-decastarphen-(3.3.3) (155) sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ebenso schwer löslich wie Decastarphen-(3.3.3) (20), jedoch schwächer basisch: 153 und 155 werden von Trifluormethansulfonsäure nicht aufgenommen, während sich 20 eosinrot löst. Beide 20-Hydroderivate kristallisieren aus m-Kresol gelblich: 155 in langen flachen Nadeln, 153 dagegen sehr feinkristallin.

Hexahydro-decastarphen-(3.3.3) (155), nicht dagegen Tetrakosihydro-decastarphen-(3.3.3) (153), ließ sich mit Chloranil in 76 proz. Ausbeute zu Decastarphen-(3.3.3) (20) dehydrieren, das kristallisiert ausfiel, und nach Umkristallisation aus o-Dichlorbenzol chromatographisch einheitlich und analysenrein war. 155 kann mit schlechter Ausbeute auch mit Selen zu 20 dehydriert werden.

Die Reduktion von cyclo-Tri-1.4-anthrachinon (18) zu Hexahydro-decastarphen-(3.3.3) (155) ließ sich nur schlecht reproduzieren: Bei fast allen anderen Reduktionsansätzen entstand 155 im Gemisch mit wechselnden Mengen 153, von dem es sich weder durch Kristallisation, noch chromatographisch trennen ließ. Da 155 im Unterschied zu 153 eine IR-Bande bei 759 cm^{-1} zeigt, ließ sich das 155/153-Verhältnis der in Benzol schwerlöslichen Fraktion spektrometrisch grob abschätzen. Die Schwankungen im Produktverhältnis sind wahrscheinlich dadurch bedingt, daß die Reaktion im heterogenen System verläuft und stark temperaturabhängig ist.

Die Überführung von cyclo-Tri-1.4-anthrachinon (18) in das Gemisch aus Hexahydro-decastarphen-(3.3.3) (155) und Tetrakosihydro-decastarphen-(3.3.3) (153) und dessen Umsetzung mit Chloranil ergibt mindestens 12 Proz.d.Th. an Decastarphen-(3.3.3) (20). Die 20-Ausbeute ist damit nicht wesentlich höher als bei der Reduktion von 18 zu 20 mit Lithium-aluminiumhydrid. Die Reduktion von 18 mit Jodwasserstoffsäure und anschließender Dehydrierung durch Chloranil läßt sich jedoch leichter in größerem Maßstab durchführen und liefert ein sehr reines 20.

Da 1.4-Anthrachinon (16) in 75 proz. Ausbeute [47] aus Chinizarin (13), und 18 zu etwa 80 Proz.d.Th. aus 16 zugänglich ist, würden sich durch Jodwasserstoffsäure/Phosphor-Reduktion und Chloranil-Dehydrierung aus 100 g Chinizarin (13) relativ bequem etwa 2.5 g Anthraheptaphen - Decastarphen-(3.3.3) - (20) gewinnen lassen.

Der bei der Jodwasserstoffsäure/Phosphor-Reduktion als Nebenprodukt anfallende, in Benzol leicht lösliche Anteil roch petroleumartig und enthielt laut Chromatogramm eine größere Anzahl teilweise fluoreszierender Verbindungen. Beim Erhitzen auf 200°C im Hochvakuum ging ein öliges, später erstarrendes farbloses Destillat über (aus 2.5 g 18 80 mg), dessen nicht aufgelöstes NMR-Spektrum zwei „Berge" im Aliphatenbereich und nur zwei kleine Peaks im Aromatenbereich zeigte. Das Massenspektrum der Substanz ergab ein Molekulargewicht von 370, passend auf $C_{28}H_{34}$ (156). Bei niedrigerem Molekulargewicht lag noch ein Häufungs-

punkt bei 186, was auf eine Verunrèinigung durch $C_{14}H_{18}$ (157) hinweisen würde. Diese Verbindungen sind möglicherweise für den Petroleumgeruch des Gemisches verantwortlich.

156

157

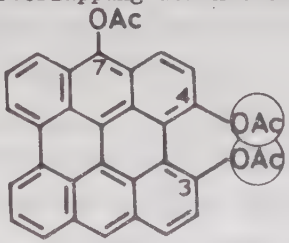
Unter den drastischen Bedingungen der Jodwasserstoffsäure-Reduktion kommt es offenbar zur Fragmentierung des Ringsystems von 18 oder der 18-Hydroderivate. Möglich wäre auch, daß 156 und 157 aus 17 entstanden sind, das vielleicht als Verunreinigung im eingesetzten 18 enthalten war.

c) Reduzierende Acetylierung von cyclo-Tri-1.4-anthrachinon (18)

Leukoacetate polycyclischer Chinone geben ähnliche Absorptionsspektren wie die Stammkohlenwasserstoffe. Die p-Banden sind bathochrom verschoben, wenn die Acetoxyle in der Ebene des Ringsystemes liegen. Ist dies sterisch nicht möglich, dann kommt es zu einer Deformation des Ringsystemes, durch welche die Absorption nach kürzeren Wellen verschoben wird. So liegen die langwelligen Maxima des 3.4.7-Triacetoxy-bisanthens (158) wegen Überlappung der 3- und 4-Acetoxygruppen trotz des bathochromen Effektes der 7-Acetoxygruppe kürzerwellig als die des Bisanthens.

Analog sollte das Hexaacetat 22a ein Decastarphen-(3.3.3)-Spektrum ergeben, in dem die Banden gegenüber 20 hyp-

sochrom verschoben sind, denn nach dem Kalottenmodell ist in 22a eine starke Überlappung der Acetoxyle unvermeidlich.



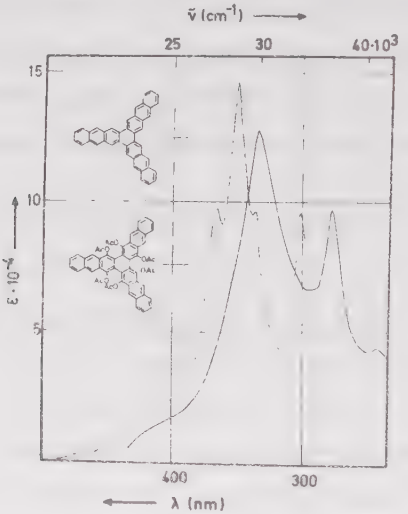
158

Die Überführung von 18 in 22a machte zunächst Schwierigkeiten: Bei Versuchen, 18 in Acetanhydrid/Eisessig katalytisch zu 22b zu hydrieren, das sofort in 22a übergehen würde, wurden nur kompliziert zusammengesetzte Gemische erhalten, aus denen kein 22a isoliert werden konnte[17]. Auch Erhitzen in Pyridin/Acetanhydrid - bei 6 zu 45 Proz. kristallisiertes 21 liefernd[9] - verwandelte 18 in ein Gemisch, das sich chromatographisch in einige zwanzig Fraktionen auftrennen ließ. Herabsetzen der Reaktionszeit von 45 auf 5 Minuten änderte wenig, und ebenso unbefriedigend verlief die Umsetzung mit Acetanhydrid/Zinn-II-chlorid/Perchlorsäure. 18 ist unter diesen Bedingungen offenbar instabiler als 6.

Zum Ziel führte schließlich Reduktion von 18 mit Natriumstannit oder alkalischer Dithionitlösung bei Raumtemperatur und Acetylierung des als Rohprodukt isolierten 22b mit Acetanhydrid/Pyridin. Das dabei zu 72 Proz.d.Th. entstandene braune, kristallisierte 6.7.14.15.22.23-Hexaacetoxy-decastarphen-(3.3.3) (22a) ist in organischen Solvenzien

erheblich besser löslich als 18 und 20; es wurde charakterisiert durch Analysenzahlen und 100 MHz-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): δ = 8.45 (6) ppm (5.8.13.16.21.25-H) s; 7.99 (6) (1.4.9.12.17.20-H) m; 7.48 (6) (2.3.10.11.18.19-H) m; 2.34 (18) (6 CH_3CO) s.

Wegen seiner Schwerlöslichkeit wurde das Elektronenspektrum des aus 18 dargestellten Decastarphen-(3.3.3) (20) in o-Dichlorbenzol vermessen.



Abbild.20 Elektronenspektren in Methylenchlorid ——— 6.7.14.15.22.23-Hexaacetoxy-decastarphen-(3.3.3) (22a) λ_{max} 337, 280, 244 nm; in o-Dichlorbenzol ····· Decastarphen-(3.3.3) (20) λ_{max} 367, 352, 338, 303 nm.

Die dem Hauptmaximum von 20 (352 nm) entsprechende Bande von 22a liegt um 11 nm kürzerwellig bei 341 nm. Da-

nach war die dem 303-nm-Maximum von 20 entsprechende 22a-Bande unterhalb 300 nm zu erwarten; in diesem Gebiet würde man wegen der Undurchlässigkeit des o-Dichlorbenzols keine Bande mehr erkennen. In Abbild. 20 ist daher das in Methylenchlorid aufgenommene 22a-Spektrum angegeben, in dem man das der 303 nm-Bande von 20 entsprechende Maximum bei 280 nm findet. Wie erwartet wirken die Acetoxyle in 22a somit hypsochrom. Ein der 20-p-Bande (367 nm) entsprechendes Maximum fehlt bei 22a; vielleicht deshalb, weil Änderung in der Konjugation der π-Elektronen B-Banden weniger verschiebt als p-Banden, und infolgedessen die p-Absorption von 22a im Bereich der B-Absorption liegt.

D Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Aus Chinizarin-dibenzyläther (39) erhält man durch elektroreduktive Methylierung 1.4-Dibenzyloxy-9.10-dimethoxy-anthracen (42) in einer Ausbeute von 91 Proz.d.Th. 42 zeigt Phosphoreszenz und starke Tribolumineszenz.

2. Durch Ätherspaltung mit n-Butyl-cobaltbromid erhält man aus 1.4-Dibenzyloxy-9.10-dimethoxy-anthracen (42) 1.4-Dihydroxy-9.10-dimethoxy-anthracen (48) und durch katalytische Hydrierung 1.4-Dihydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-9.10-dimethoxy-anthracen (49). Beide Hydrochinone lassen sich mit Silberoxyd leicht zu 9.10-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (28) und 9.10-Dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1.4-anthrachinon (47) oxydieren.

3. 9.10-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (28) trimerisiert in Äthanol/Piperidin zu cyclo-Tri-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (57), das mit Aluminiumtribromid zu cyclo-Tri-chinizarin (15) gespalten werden kann.

   15 ist in Äthanol/Piperidin unbeständig und daher unter den Bedingungen der Chinizarin-Dimerisierung [17] nicht zu erwarten.

4. Aus 9.10-Dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1.4-anthrachinon (47), 5.8-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (77a), 5-Methyl-1.4-naphthochinon (100) und Juglon (102) erhält man durch basisch katalysierte Reaktion cyclo-Tri-9.10-dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1.4-anthrachinon (75), cyclo-Tri-5.8-dimethoxy-1.4-anthrachinon (58), cyclo-Tri-5-methyl-1.4-naphthochinon (106) und cyclo-Tri-juglon

(113). Bei 58 ist die Carbonylbande im IR-Spektrum wie bei cyclo-Tri-1.4-anthrachinon (18) zu einem Doppelpeak aufgespalten; bei cyclo-Tri-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (57) und bei 75 ist nur eine schwache Schulter sichtbar. Das Auftreten eines Doppelpeaks wird auf das Vorliegen von zwei Atropisomeren zurückgeführt.

5. Das neu synthetisierte 2.2'-Dijuglon (114) zeigt, an Kieselgel adsorbiert, Thermochromie.

6. Durch cyclo-Trimerisierung von 7-Methyl-juglon (120) wird in 76 proz. Ausbeute das aus Diospyros chloroxylon isolierte [20] Xylospyrin (19b) synthetisiert.

7. Für die basenkatalysierte Hydrochinon-Chinon-Addition wird ein anionischer Mechanismus wahrscheinlich gemacht, denn
   - während der Reaktion war keine RASER-Emission nachweisbar,
   - elektrolytisch erzeugte Radikal-Anionen reagierten nicht unter Dimerisierung oder cyclo-Trimerisierung,
   - bei der Reaktion konnten zwar Radikal-Anionen der monomeren Ausgangschinone nachgewiesen werden, nie jedoch Radikal-Anionen von Reaktions-Folgeprodukten[21],
   - starke π-Elektronendonatoren, wie N.N.N'.N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin, fördern die Di- oder cyclo-Trimerisierung nicht.

8. Die Acceptorstärken, die aus der Bandenlage von CT-Absorptionen bestimmt wurden, und die Halbwellenpotenti-

ale der monomeren Chinone stimmen mit der Reihenfolge steigender Reaktivitäten überein.

9. Eine neue Synthese von Decastarphen-(3.3.3) (20) aus cyclo-Tri-1.4-anthrachinon (18) wird beschrieben. 18 kann in 11 proz. Ausbeute mit Lithium-aluminiumhydrid/Bortrifluorid zu 20 reduziert werden, oder das bei der Jodwasserstoffsäure/Phosphor-Reduktion neben Tetrakosihydro-decastarphen-(3.3.3) (153) entstehende Hexahydrodecastarphen-(3.3.3) (155) wird mit Chloranil dehydriert; hierbei wird 20 mit 12 Proz. Gesamtausbeute gebildet, entsteht jedoch in größerer Reinheit als bei der Reduktion mit Alanat.

10. cyclo-Tri-1.4-anthrachinon (18) wird durch Natriumstannitlösung oder alkalische Dithionitlösung leicht zum Hydrochinon 22b reduziert, aus dem man mit Acetanhydrid/Pyridin Hexaacetoxy-decastarphen-(3.3.3) (22a) mit 72 Proz.d.Th. erhält. 22a ist in organischen Lösungsmitteln wesentlich besser löslich als Decastarphen-(3.3.3) (20).

E Experimenteller Teil

1 Allgemeines

Schmelzpunkte sind im Berl-Block bestimmt und korrigiert.

Spektren : Die abgebildeten oder erwähnten Spektren wurden mit folgenden Geräten gemessen:

Elektronenspektren : Beckmann DB-G und Zeiss PMQ II

IR-Spektren : Perkin-Elmer Mod. 21, KBr-Preßlinge

RASER-Spektren : (60 MHz) Varian A-60

NMR-Spektren : (100 MHz) Varian HA-100
(Tetramethylsilan als innerer Standard)

Im Text chemische Verschiebungen in δ-Werten, Intensitäten in Klammern, s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quadruplett, m = Multiplett.

Massenspektren : Atlas CH 4
Atlas SM1 B

Elektrolysen und Redox-Potentiale : Wenking Potentiostat mit Funktionsgenerator und Speicherbildoszillographen bzw. Kompensationsschreiber.

FET-Transistorvoltmeter : Kyoritsu (Japan)

Stromstabilisierte Spannungsquelle : NSTK 241 , Radio-Rim (München).

Chromatographie :

Neutrales Kieselgel : Korngröße 0.05 - 0.2 mm, Macherey, Nagel u.Co, Düren .

Kieselgel PF_{254}: Fa. Merck , Darmstadt.

Kieselgel-Folien zur Dünnschichtchromatographie: 20×20 cm, Schichtdicke 0.25 mm der Fa. Merck, Darmstadt.

Aluminiumoxyd der Aktivität I (neutral und basisch) wurde von der Fa. Woelm, Eschwege bezogen. Andere Aktivitäten wurden nach der Firmenvorschrift eingestellt.

Platten 20×40 cm zur präparativen Schichtchromatographie: 45 g Kieselgel PF_{254} (Merck) wurden mit 120 ml Wasser aufgeschlämmt und auf eine waagerecht liegende Glasplatte aufgegossen. Die lufttrockenen Platten wurden 3 h bei 130°C aktiviert.

Reagenzien:

Ätherische Diazomethanlösung: Eine Lösung von 50 g N-Tolylsulfonyl-N-methyl-nitrosamid (Merck) in 480 ml Äther versetzte man unter Eiskühlung mit einer Lösung von 24 g Kaliumhydroxyd in 80 ml Methanol, brachte durch Umschwenken und vorsichtiges Erwärmen die Reaktion in Gang und destillierte schließlich bei 40°C das Diazomethan zusammen mit dem Äther in eine eisgekühlte Vorlage. Man erhielt so 350 ml einer etwa 0.4 m ätherischen Diazomethanlösung.

2 Beschreibung der Versuche

Versuche zur Synthese von 1.4-Diacetoxy-9.10-dimethoxyanthracen (31): 500 mg Chinizarin-diacetat (29) wurden jeweils mit 50 mg Palladium-Aktivkohle (10 Proz. Palladium) in a) Tetrahydrofuran oder b) Methanol/Tetrahydrofuran

(1:2) bei Normaldruck hydriert, bis 90 Proz. der bis zur Hydrochinonstufe (30) erforderlichen Wasserstoffmenge aufgenommen worden waren (um Hydrierung des Kerns einzuschränken): 33.5 ml bei 20°C; Dauer ca. 45 min. Die unter Stickstoff filtrierte Lösung wurde wie folgt weiterverarbeitet:

a) 30 ml Tetrahydrofuran als Lösungsmittel: Es wurde überschüssige Diazomethanlösung (in Äther) zugegeben und nach sechsunddreißigstündigem Stehen bei Zimmertemperatur chromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel 508, neutral, Säule 2x30 cm; Benzol). Das Gemisch trennte sich in etwa 20 gelbe und orangerote Zonen auf, darunter vier im UV-Licht blau fluoreszierende; die blau fluoreszierenden Zonen enthielten nur Substanzmengen im Milligrammbereich.

b) 30 ml Methanol-Tetrahydrofuran-Gemisch (1:2) als Lösungsmittel: Nach Zugabe von jeweils 1 ml Methyljodid und 200 mg :

- Magnesiumcarbonat,
- Silbercarbonat,
- Silbernitrat/Magnesiumcarbonat (1:1)

ließ man vier Tage bei 20°C unter Stickstoff stehen. Nach dieser Zeit war die blaue UV-Fluoreszenz der Lösung erloschen; im Chromatogramm (Kieselgel-DC-Folie, Benzol) waren keine fluoreszierenden Zonen sichtbar.

Umsetzung von 2.3-Dihydrochinizarin (34) mit Chlorsulfinsäuremethylester zu Chinizarin-monomethyläther (37) :
In eine Lösung von Chlorsulfinsäuremethylester, hergestellt

durch Eintropfen von 10 ml Thionylchlorid in 50 ml auf -50°C gekühltes Methanol, trug man 1.21 g (5 mMol) 34 bei Zimmertemperatur ein; die entstandene Suspension löste man mit wenig Chloroform und rührte 10 h bei 20°C. Auf Zusatz von 20 ml Wasser fielen orangerote Flocken aus, die mit Chloroform extrahiert wurden. Durch Umkristallisieren des Verdampfungsrückstandes dieser Lösung aus Chloroform/Äthanol erhielt man 1.08 g (85% d. Th.) Chinizarin-monomethyläther (37) in orangeroten, bei 189°C schmelzenden Kristallschuppen.

IR : 1660,1590 cm^{-1} (Carbonylgruppen).

NMR: (100 MHz, $CDCl_3$) 3.97 (3) s OCH_3; 7.3 (2) q; 7.72 (2) m; 8.20 (2) m; 15.86 (1) s OH.

In der Mutterlauge waren neben wenig nicht umgesetztem 34 noch Chinizarin (13) und Chinizarin-dimethyläther (36) chromatographisch (Kieselgel-DC-Folie, Chloroform) nachweisbar.

Umsetzung von 2.3-Dihydro-chinizarin (34) mit Diazomethan

a) 1 g 34, gelöst in möglichst wenig Äther/Methanol (99:1), wurde mit 50 ml ätherischer Diazomethanlösung 5 h bei 4°C aufbewahrt. Anschließend wurde eingedampft, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und an Kieselgel PF_{254} dickschichtchromatographisch mit Chloroform getrennt. Dicht über der Zone des Ausgangsmaterials lief eine intensiv grün fluoreszierende Verbindung; bei dem Versuch, eine vollständige Trennung durch Mehrfachentwicklung zu erreichen, zersetzte sich der Inhaltsstoff unter Bildung roter,

langsamer laufender Produkte.

b) 1.21 g (5 mMol) 34 wurden in 50 ml Äther gelöst und mit so viel einer 10 proz. Aluminiumtrichloridlösung in Äther versetzt, bis die über dem zitronengelben Niederschlag stehende Lösung keine blaue UV-Fluoreszenz mehr zeigte. Man gab 100 ml Diazomethanlösung zu und ließ über Nacht bei 4°C stehen, zersetzte den jetzt orange gewordenen Niederschlag mit 10 proz. Salzsäure und schüttelte die rote, grün fluoreszierende Säurelösung fünfmal mit Chloroform aus. Aus der wäßrigen Phase kristallisierten über Nacht 1.1 g Ausgangsmaterial 34 in langen Nadeln aus.

In den vereinigten organischen Extrakten konnten chromatographisch vier gelbe und zwei rote Verbindungen in geringer Menge nachgewiesen werden, die nicht weiter untersucht wurden.

Chinizarin-mono- und -dibenzyläther (40 und 39)
Eine Mischung aus 100 g Chinizarin (13), 100 g Kaliumcarbonat, 10 g Kaliumjodid, 200 ml Benzylchlorid und 200 ml Methylisobutylketon wurde im 2-Liter-Kolben unter öfterem Umschütteln (nicht rühren, da sonst das Karbonat verklebt!) zu schwachem Sieden erhitzt. Nach 4 h war 13 chromatographisch nur noch in Spuren nachweisbar, die beiden Benzyläther 39 und 40 etwa im Verhältnis 1:1.

Aus einer zu dieser Zeit entnommenen 10 ml Probe kristallisierten 3.5 g Substanz, die bei der dickschichtchromatographischen Trennung aus Chloroform auf Kieselgel zwei

Hauptzonen ergaben. Nach dem Eluieren der schneller laufenden orangegelben, auf der Platte gelb fluoreszierenden Zone mit Chloroform erhielt man Chinizarin-monobenzyläther (40) in feinen orangeroten Nädelchen: Nach dem Umkristallisieren aus Chloroform/Benzol 1.1 g (31% d. Th.) vom Schmp. 156°C.

IR : 1630, 1586 cm^{-1} (Carbonyle); 1258, 1230, 692 cm^{-1}.

NMR: (100 MHz, $CDCl_3$) 5.23 (2) s; 7.2-7.8 (9) m; 8.24 (2) m; 15.47 (1) s.

$C_{21}H_{14}O_4$ (330.11) Ber. C 76.36 H 4.28

Gef.+) C 76.38 H 4.34

+) 10 h bei 100°C im Hochvak. getrocknet.

Die restliche Lösung erhitzte man weitere 20 h; das beim Erkalten ausgefallene Kristallisat wurde scharf abgepreßt und mit Methanol gewaschen, Mutterlauge und Filtrate verworfen. Mit Chloroform löste man das rohe Äthergemisch von den anorganischen Salzen und rührte die noch in der Lösung vorhandenen Hydroxyverbindungen 13 und 40 unter dünnschichtchromatographischer Kontrolle (Kieselgel, Chloroform) mit Aluminiumoxyd (I,bas.; ca. 100 g) aus. Die durch suspendierte Salze grünlich gefärbte Lösung wurde durch Filtration über Aluminiumoxyd (I,bas. Säule 4x15 cm) geklärt. Aus dem mit Methanol gewaschenen und in möglichst wenig Chloroform gelösten Verdampfungsrückstand dieser Lösung fiel beim Verdünnen mit dem zehnfachen Volumen an heißem Benzol der Dibenzyläther 39 in kleinen, leuchtend orangegelben Kriställ-

chen vom Schmp. 184°C (Lit.[30] 189°C) aus.

Versuch zur Synthese von 1.4-Dibenzyloxy-9.10-dimethoxy-anthracen (42)

2.10 g Chinizarin-dibenzyläther (39) wurden mit 1 g Lithiumaluminiumhydrid in 200 ml Äther nach der Extraktionsmethode reduziert (Äther mit Alanat vorgelegt, 39 in der Hülse eines Soxhlet-Extraktors; Dauer etwa drei Tage). Die gelbliche, stark gelbgrün fluoreszierende Suspension wurde vorsichtig mit Wasser hydrolysiert, wobei die Fluoreszenz der Ätherphase in blau überging. Unter Stickstoff fügte man 100 ml 10 proz. wäßriges Natriumhydroxyd und im Abstand von je 5 h jeweils 20 ml Dimethylsulfat zu; der Äther wurde dabei durch einen Stickstoffstrom vertrieben. Nach 48 h verdünnte man mit 300 ml Wasser und extrahierte erschöpfend mit Benzol. Die eingeengten Extrakte chromatographierte man an Aluminiumoxyd (neutral, Aktivität I; Säule 2x25cm) mit Benzol. Die schnellaufende gelbgüne, blau fluoreszierende Zone ergab 355 mg (18% d. Th.) 1.4-Dibenzyloxy-anthracen (43), nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan gelbgrüne Blättchen vom Schmp. 149°C (Lit.[31] 150-151°C), leicht löslich in Benzol und Chloroform.

$C_{28}H_{22}O_2$ (390.48) Mol.-Gew. gef.+) 390

+) massenspektroskopisch bestimmt.

IR : 1620 cm^{-1} (Aromat); 1258, 694 cm^{-1} (Benzyläther).

NMR: (100 MHz, $CDCl_3$) 5.19 (4) s OCH_2-; 6.57 (2) s; 7.4 (12) m (= AA'BB'(2) und 2 C_6H_5 (10)); 8.0 (2) m; 8.83 (2) s.

UV : (Benzol)λ_{max} 279 nm (ε = 24200), 364 nm (ε = 10400), 386 nm (ε = 10200).

Wurde 43 in Methanol mit Palladium-Aktivkohle (10% Pd) hydriert und anschließend in die noch Katalysator enthaltende Lösung Luft eingeblasen, so entstand zu 45% (bezogen auf eingesetztes 43) eine in blauen Nadeln kristallisierende, in Chloroform und in Methanol fast unlösliche Verbindung, die bis 350°C nicht schmolz und das Absorptionsspektrum eines 2.2'-Bianthryl-1.1'-chinons (45b) gab.

Chromatographisch ließ sich auf Kieselgel mit Chloroform eine geringe Menge 1.4-Anthrachinon (16) nachweisen.

9.10-Diacetoxy-1.4-dibenzyloxy-anthracen (46):
1 g Chinizarindibenzyläther (39) wurde mit 3 g Zinkstaub in 20 ml Acetanhydrid und 30 ml Pyridin 1 h auf 60°C erwärmt. Die dunkelgelbe, intensiv grün fluoreszierende Lösung goß man in 500 ml Wasser, das nach der Zersetzung von überschüssigem Acetanhydrid mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt wurde. Das beim Abdampfen des Chloroforms zurückbleibende Öl erstarrte beim Verreiben mit 50 ml Wasser. Nach gründlichem Waschen dieses Produktes mit Wasser schieden sich bei Zugabe von 20 ml Äthanol gelbgrüne Kristalle aus, die nach Chromatographie an Kieselgel PF_{254} aus Chloroform unter Stickstoff (Lichtabschluß) und Umkristallisation aus Äthanol 405 mg (37% d. Th.) gelbgrüne, bei 225-226°C schmelzende Kristallnadeln bildeten.
$C_{32}H_{26}O_6$ (506.53) Ber. C 75.89 H 5.14 Acetyl 17.00

Gef.[+)] C 75.78 H 5.14 Acetyl 17.5

Mol.-Gew. 488[++)]

[+)] 18 h bei 60°C im Hochvakuum getrocknet.

[++)] osmometrisch bestimmt.

IR : 1750 cm^{-1} (Acetyl); 1265,697 cm^{-1} (Benzyloxy).

NMR: (100 MHz, Deutero-DMF) 1.91 (6) s Acetyl; 5.22 (4) d J=2 Hz $-OCH_2-$; 6.95 (2) s; 7.5 (12) m; 8.1 (2) m.

UV : λ_{max} 276 nm (ε = 31400), 360 nm (8400), 377 nm (15700), 400 nm (12100), 422 nm (9400), gemessen in $CHCl_3$.

Elektroreduktive Methylierung von Chinizarindibenzyläther (39) zu 1.4-Dibenzyloxy-9.10-dimethoxy-anthracen (42) :

Apparatur: (Abb.3, S. 17) 2-l-Becherglas, hohe Form, mit Quecksilberbodenkathode (700 g), Tondiaphragma (100 ml Inhalt) und Platinblech-Anode (3×5 cm), Gesättigte Kalomelelektrode mit Röhrenvoltmeter. Stromstabilisiertes,manuell geregeltes Netzgerät; Magnetrührer.

Die präparative Elektrolyse wurde bei konstantem Potential (-1.2 bis -1.4 V, gegen die gesättigte Kalomelelektrode gemessen) durchgeführt, das Potential selbst durch Regelung des Elektrolysestromes eingestellt (50-100 mA). Die Klemmenspannung glich sich automatisch der zeitlichen Änderung des Elektrolytwiderstandes an (stromstabilisiertes Netzgerät!).

30 g Chinizarin-dibenzyläther (39) wurden in einer Lösung von Tetrabutyl-ammoniumbromid in Acetonitril (60 g /

Liter; ca. 300 bis 400 ml Lösung) suspendiert und nach Zugabe von 20 ml Methyljodid in den Kathodenraum des Elektrolysegefäßes gefüllt. In den Anodenraum gab man eine Tetrabutyl-ammoniumbromidlösung gleicher Konzentration. Während der Elektrolyse wurde so gerührt (Magnetrührer), daß die oberste Schicht der Flüssigkeit in Ruhe blieb (Einschränkung des Luftkontaktes).

Wenn nach jeweils etwa 15 h die Klemmenspannung auf 30 V angestiegen war (Grenze des Regelbereiches), wurde die Anodenflüssigkeit gegen neuen Elektrolyten ausgetauscht. Der Kathodenflüssigkeit setzte man in gleichen Zeiten je 10 ml Methyljodid zu und ergänzte eventuell verdampftes Acetonitril. Der ordnungsgemäße Gang der Elektrolyse war an braunen Schlieren über dem Quecksilber zu erkennen.

Nach drei Tagen war Chinizarin-dibenzyläther (39) chromatographisch nur noch in Spuren nachweisbar (Kieselgel, Chloroform).

Die Reaktion wurde abgebrochen, der dicke Brei von suspendiertem 42 abgesaugt und gut mit Methanol gewaschen. Ausbeute 23.7 g (74% d. Th.) 42.

Die Acetonitril-Mutterlauge, die noch wenig 42 enthielt, wurde nicht aufgearbeitet, da sie anscheinend Quecksilbermethyl enthielt (metallischer Geschmack nach dem Riechen an der Lösung; aus diesem Grunde müssen Elektrolyse und erste Reinigungsoperationen unter dem Abzug durchgeführt werden!); die Acetonitril-Mutterlauge wurde zu einem neuen

Ansatz benutzt: Die Ausbeute betrug dann 91% d. Th.

Zur weiteren Reinigung wurde das Rohprodukt in benzolischer Lösung über Aluminiumoxyd (Akt. III, bas.; Säule 3x25 cm pro 25 g 42)filtriert, wobei nicht umgesetztes Ausgangsmaterial 39 fest absorbiert wurde und 42 in chromatographischer Reinheit anfiel.

Zur Analyse wurde ein Teil der so gereinigten Substanz in wenig Chloroform gelöst und mit heißem Methanol langsam ausgefällt. Das leuchtend gelbe, stark blaugrün fluoreszierende 42 bildet fettglänzende Kristallschuppen, die sich sehr leicht in Chloroform, schwer in Benzol und kaum in Methanol mit gelber Farbe und intensiver blauer Fluoreszenz lösen.

$C_{30}H_{26}O_4$ (450.51) Ber. C 79.98 H 5.82
Gef.+) C 79.78 H 5.78
Mol.-Gew.++) 450

+)24 h bei 80°C im Hochvak. getrocknet.
++)massenspektrometrisch bestimmt.

IR : 1258,696 cm^{-1} (Benzyloxy); 775,732 cm^{-1} (Methoxy).

NMR: (100 MHz, $CDCl_3$) 3.88 (6) s OCH_3; 5.17 (4) s OCH_2-; 6.74 (2) s; 7.4 (12) m; 8.34 (2) m.

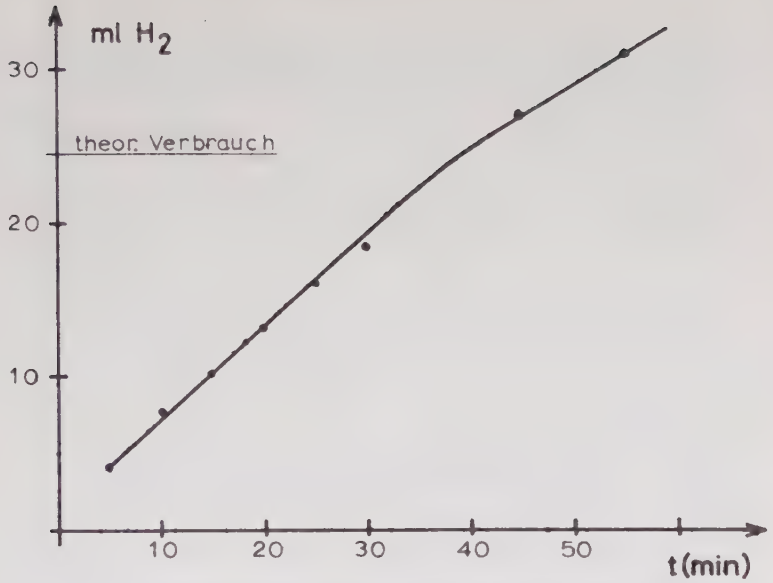
UV : ($CHCl_3$) λ_{max} 244 nm (ε=35500), 264 (33800), 376 (7020).

Versuche zur Darstellung von 9.10-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (28) durch Debenzylierung von 1.4-Dibenzyloxy-9.10-dimethoxy-anthracen (42)

1) Katalytisch mit Palladium: 10 g 42 wurden in 300 ml Eisessig suspendiert und mit 500 mg Palladium-Aktivkohle (10% Pd) bei 20°C hydriert (200 ml Wasserstoff, entspr. 19% d. Th. wurden während 5 h aufgenommen). Unter Einwirkung des Luftsauerstoffs färbte sich die teilhydrierte Lösung blau, wobei gleichzeitig etwa 200 mg eines in blauen Nadeln kristallisierenden 2.2'-Bianthryl-1.1'-chinons (45b) ausfielen; dieses zersetzte sich in heißem Xylol vollständig und bildete eine gelbe, nicht näher untersuchte Lösung.

Aus der Mutterlauge der Hydrierung wurden chromatographisch (Kieselgel/Chloroform) neben viel unverändertem (42) vier weitere blaue Zonen abgetrennt, deren Inhaltsstoffe sich innerhalb eines Tages unter Gelbfärbung zersetzten. Das gesuchte Chinon 28 oder dessen Hydrochinon 48 hatte sich in präparativ auswertbarer Menge nicht gebildet.

2) Katalytische Hydrierung mit Platin: 225 mg 42 wurden als Suspension in 30 ml Eisessig mit 100 mg Platin-Aktivkohle (10% Pt) bei 25°C und Normaldruck hydriert und folgende Hydrierkurve aufgenommen:



Abbild.21 , Hydrierung von 1.4-Dibenzyloxy-9.10-dimethoxy-anthracen (42) mit Platin/Aktivkohle in Eisessig bei 20°C

Nach Absorption von 31 ml (1.25-fache theoret.H_2-Menge) wurde die Reaktion abgebrochen; die Essigsäurelösung schüttelte man mit dem Katalysator 10 min an der Luft, wobei Farbvertiefung von blaßgelb nach dunkelgelb eintrat und gleichzeitig die gelbgrüne UV-Fluoreszenz abnahm. Die nun filtrierte Lösung goß man in 250 ml Wasser, das wiederholt mit Benzol ausgezogen wurde. Chromatographie der eingeengten Extrakte an 100 g Aluminiumoxyd (neutral, Aktivität IV) mit Benzol gab folgende Eluate (in der Reihenfolge des Austritts aus der Säule):

1.gelbgrün, bläulich fluoreszierend : 29 mg 42

2. gelb-grün, blau fluoreszierend : 9 mg; nicht identisch.

3. gelb, nicht fluoreszierend : 62 mg; Gemisch aus 28 und 47

4. gelb, -2- ; sehr kleiner R_F-Wert : 19 mg; nicht identisch.

5. Start : schmale, nicht wandernde rote Zone.

Der Verdampfungsrückstand des Eluates 3 wurde aus Methanol umkristallisiert und gab 43 mg 28 (37% d. Th., bez. auf umgesetztes 42) in dunkelgelben, bei 200°C schmelzenden Nadeln. (Analytische Daten siehe Seite 142)

Aus der Mutterlauge wurden 12 mg 9.10-Dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1.4-anthrachinon (47) isoliert, die Zonen 2, 4 und 5 wurden nicht untersucht.

Größere Ansätze (10 g 42 in 300 ml Eisessig, 500 mg Katalysator) wurden analog durchgeführt. An der Luft entstanden hier jedoch blaue Lösungen, aus denen nach einiger Zeit nicht näher untersuchtes 2.2'-Bianthryl-1.1'-chinon (45b) auskristallisierte.

Auf Kieselgel mit Chloroform wurden vier blaue Zonen getrennt, deren Inhaltsstoffe am Licht innerhalb eines Tages wie bei der Hydrierung mit Palladium in ockergelbe, langsamer laufende Verbindungen übergingen. 28 mußte in diesen Ansätzen nach Filtration über Aluminiumoxyd (Aktivität II, Säule 2×20 cm) durch präparative Dickschichtchromatographie gereinigt werden.

3) Spaltung von 42 mit Trifluoressigsäure : 20 mg 42 wurden unter Rühren bei 20°C in 1 ml Trifluoressigsäure eingetragen, wobei sofort eine rostbraune Lösung entstand. Zugabe von 50 ml Wasser nach 5 min fällte einen orangegelben Niederschlag, der mit Chloroform extrahiert wurde. Chromatographisch (DC-Folie, Chloroform) trennten sich zwei orangegelbe, orange fluoreszierende Hauptzonen, die schneller laufende mit gleichem R_F-Wert wie Chinizarin (13). Die anderen Zonen waren laut R_F-Wert nicht mit 28 identisch.

4) Spaltung von 42 mit Bortrifluorid-Ätherat : Eine Lösung von 20 mg 42 in 2 ml Chloroform färbte sich auf Zugabe von 5 Tropfen Bortrifluorid-Ätherat (Merck) sofort rotviolett. Nach 5 min wurde mit 20 ml Wasser geschüttelt, darauf 0.5 ml 20 proz. Salzsäure zugegeben. Im Chromatogramm des Chloroformextraktes (DC-Folie, Chloroform) waren neben unverändertem 42 zwei orangegelbe Haupt- und drei schwache gelbliche Nebenzonen sichtbar. 9.10-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (28) konnte chromatographisch nicht nachgewiesen werden.

5) Beim Kochen mit einem großen Überschuß an Methanol/konz. Salzsäure (5:1) wurde der Äther 42 innerhalb von 5 min nicht verändert.

6) Spaltung mit konz. Schwefelsäure : 500 mg 42 trug man in 20 ml konz. Schwefelsäure ein, wobei sich sofort eine tief rotbraune Lösung bildete. Wurde diese Mischung nach 15 min in Wasser gegossen, so entstand eine braun-

gelbe Lösung; unlösliche Anteile fielen nur in Spuren aus. Goß man die Schwefelsäurelösung sofort nach der Auflösung von 42 in Wasser, so setzte sich ein dunkelgelber mit Chloroform extrahierbarer Niederschlag ab. Chloroform trennte den Extrakt auf Kieselgel PF (Platte 20x40 cm) in 10 gelbe Zonen, die sich mit Ausnahme der zwei Zonen mit dem höchsten und dem niedrigsten R_F-Wert über Nacht blau färbten.

7) Spaltung mit Cobaltorganylen: 1.4-Dihydroxy-9.10-dimethoxy-anthracen (48) :

Eine Grignard-Lösung, hergestellt aus 2 g Magnesium und 11 g n-Brombutan in 50 ml abs. Äther, kühlte man mit Eis/Kochsalz auf ca. -10°C. In die heftig gerührte Grignard-Lösung trug man in einer Portion 5 g wasserfreies Cobaltchlorid ein, das man durch Erhitzen des Hydrates auf 380°C hergestellt hatte. Durch Herausnehmen des Kolbens aus dem Eisbad ließ man die Reaktion anspringen (unter Gasentwicklung und heftigem Aufsieden entstand eine schwarze Suspension, die man sofort so stark kühlte, daß das Sieden unterbrochen wurde), und gab sofort eine Suspension von 2 g 1.4-Dibenzyloxy-9.10-dimethoxy-anthracen (42 fein gepulvert!) in 100 ml abs. Äther in einer Portion zu. Anschließend hielt man unter heftigem Rühren eine Stunde bei Zimmertemperatur, danach eineinhalb h unter schwachem Rückfluß. Es bildete sich schnell ein Bodensatz schwarzbrauner Schmieren, während die überstehende Lösung klar und gegen Ende der Reaktionszeit kaum noch gefärbt war.

Den dunklen, vom Äther getrennten teerartigen Rückstand

im Reaktionskolben zersetzte man mit einer Mischung aus 50 ml konz. Salzsäure und 30 g Eis und überschichtete mit 100 ml Äther. Der dunkle Komplex ging mit heftiger Reaktion in Lösung, wobei sich die wäßrige Phase blau und der Äther gelb färbten. Man goß beide Phasen vom nicht Gelösten ab und behandelte dieses mit wenig frischer Salzsäure und Äther. Die vereinigten Lösungen versetzte man mit Wasser, bis sich die Bodenphase rosa färbte. Die mit Wasser gewaschene Ätherphase hinterließ beim Eindampfen 1,2 g (99% d. Th.) rohes Hydrochinon 48.

Zur Bestimmung der Konstanten wurde eine Probe zweimal unter Stickstoff aus Äthanol umkristallisiert: Das dunkelbraune Hydrochinon bildet lange quaderförmige Kristalle und schmilzt bei 163°C.

$C_{16}H_{14}O_4$ (270,27) Ber. C 71.08 H 5.22
Gef.+) C 71.18 H 5.12

+) 18 h bei 40°C im Hochvak. getrocknet.

IR : 3310, 1640, 1440, 1390, 1354, 985, 771 cm^{-1}.

NMR : (100 MHz, $CDCl_3$) 4.04 (6) s OCH_3; 6.76 (2) 2.3-H s; 7.44 (2) q; 8.10 (2) q; 9.31 (2) s OH, mit D_2O verschwindend.

9.10-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (28): Die Lösung von 20 g rohem 1.4-Dihydroxy-9.10-dimethoxy-anthracen (48) in 200 ml Chloroform rührte man mit 30 g Silberoxyd bei Zimmertemperatur, bis chromatographisch kein 48 mehr nachweisbar war (ca. 8 h). Die vom Silber/Silberoxyd abfil-

trierte gelbe Lösung chromatographierte man mit Chloroform an grobem aktivem Kieselgel (Säule 7×60 cm), wobei nach wenig Substanz enthaltenden gelben, grünlich oder blau fluoreszierenden Zonen die 9.10-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (28) enthaltende Hauptzone eluiert wurde. (Sie kann auf der fast schwarzen, undurchsichtigen Säule an der schwachen, rotorangen Fluoreszenz erkannt werden.) Der Verdampfungsrückstand des Chloroformeluates wurde aus Chloroform/Methanol umkristallisiert und gab 18 g (91% d. Th.) 28, das bei 200°C schmolz.

$C_{16}H_{12}O_4$ (268,26) Ber. C 71.63 H 4.51

Gef.+) C 71.50 H 4.42

+)18 h bei 40°C im Hochvak. getrocknet.

Mol.-Gew.++) 268

++)massenspektroskopisch bestimmt.

IR : 1652 cm^{-1} (Carbonyl); 1260, 778, 738 cm^{-1} (Methoxy).

NMR : (100 MHz, $CDCl_3$) 4.04 (6) s; 6.88 (2) s; 7.72 (2) q; 8.36 (2) q.

UV (CH_2Cl_2) : λ_{max} 421 nm (ε = 6300); 300 (10000); 287 (9300) Schulter; 239 (64800).

Versuche zur Darstellung des Chinhydrons aus 28 und 48 :

1. Aus einer nach obiger Vorschrift hergestellten, jedoch unvollständig oxydierten Lösung des 1.4-Dihydroxy-9.10-dimethoxy-anthracens (48) fiel beim Einengen ein in schwarzen, metallisch grün glänzenden Nädelchen kristallisierender Körper aus, der nach zweimaligem Umkristallisieren bei 195°C schmolz. Laut Chromatogramm lag jedoch

28 vor, das durch eine geringe Beimengung einer blauen Substanz verunreinigt war.

2. Wurde ein äquimolares Gemisch aus Chinon 28 und Hydrochinon 48 in der eben notwendigen Menge Methanol heiß gelöst, so kristallisierten beim Abkühlen grauschwarze gebogene derbe Nadeln aus, die abgesaugt und mit wenig Methanol gewaschen wurden. Laut NMR-Spektrum (100 MHz, $CDCl_3$) enthielt das Kristallisat einen molaren Überschuß an 28 gegenüber 48.

1.4-Dihydroxy-9.10-dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-anthracen (49) 8 g 1.4-Dibenzyloxy-9.10-dimethoxy-anthracen (42), suspendiert in 200 ml Eisessig, wurden mit einer Mischung aus 200 mg Platinoxyd-Aktivkohle (200 mg) und Palladium-Aktivkohle (100 mg; 10% Pd) bei Normaldruck und 60°C hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen und die erst gelbe Lösung farblos wurde; gleichzeitig ging die erst gelbgrüne Fluoreszenz in eine blaue über. Die noch heiß unter möglichstem Luftausschluß filtrierte Lösung gab nach dem Abkühlen bei tropfenweiser Zugabe von Wasser 4.65 g (98% d. Th.) farbloses Hydrochinon 49 in langen Nadeln, die nach der Hochvakuumsublimation (160°C) bei 156-157°C schmolzen.

$C_{16}H_{18}O_4$ (274,30) Ber. C 70.05 H 6.61

Gef.+) C 70.02 H 6.58

+) Bei 160°C im Hochvak. sublimiert.

IR : 3300, 2900, 2810, 1438, 1063, 998, 840 cm^{-1}.

NMR : (100 MHz, $CDCl_3$) 1.79 (4) m; 2.85 (4) m; OCH_3

3.80 (6) s; 6.70 (2) s; 9.05 (2) s; mit D_2O verschwindend.

Hydrierung von 1.4-Dibenzyloxy-9.10-dimethoxy-anthracen (42) bei erhöhter Temperatur unter Druck :

Eine Suspension von 20 g 42 in 300 ml Methanol schüttelte man mit 500 mg Platinoxyd-Aktivkohle (10% Platin) im Autoklaven 3 h bei 60°C unter 150 at Wasserstoffsanfangsdruck. Die nun farblose, blau fluoreszierende Lösung wurde unter Nachwaschen mit Methanol heiß vom Katalysator abgesaugt, mit dem ausfallenden Kristallisat zur Trockene eingedampft und der Rückstand dreimal mit je 50 ml Chloroform kalt ausgezogen. Es gingen 10.4 g (86% d. Th.) 1.4-Dihydroxy-9,10-Dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-anthracen (49) in Lösung, zurück blieben 850 mg (9% d. Th.) weißes 1.4-Dihydroxy-9.10-dihydro-anthracen (50), das sich kaum in Chloroform löste, leicht jedoch in Methanol, Aceton und Acetonitril zu farblosen, nicht fluoreszierenden Lösungen. 50 wird durch Silberoxyd in Chloroform bei Zimmertemperatur innerhalb von drei Tagen quantitativ in 1.4-Anthrachinon (16) überführt, gibt mit alkoholischer Eisen-III-chloridlösung keine Färbung und löst sich in 2n Natronlauge nur schwach gelb, in konz. Schwefelsäure farblos. 50 läßt sich im Hochvakuum bei 170°C unzersetzt sublimieren und schmilzt dann bei 240°C.

$C_{14}H_{12}O_2$ (212.25) Gef.[+)] 212.08371

[+)] durch hochaufgelöstes Massenspektrum bestimmt.

IR : 3220 (s, breit), 2860 (w), 1630 (w), 1580 (w), 1481 (s), 1417 (s), 982 (s), 812 (s), 739 (s) cm^{-1}.

Spaltung von 1.4-Dibenzyloxy-9.10-dimethoxy-anthracen (42) mit Natriumborhydrid :

In eine Suspension aus 100 mg Aktivkohle in 10 ml Äthylenglycoldimethyläther wurden zwei ml einer 2 proz. Palladium-dichloridlösung in 50 proz. wäßrigem Äthylenglycoldimethyläther eingetropft. Nach 2 min gab man 20 mg 42 zu und ließ 3 d bei 20°C unter gelegentlichem Umschütteln stehen. Der Chloroformextrakt der filtrierten und mit 150 ml Wasser verdünnten Lösung enthielt laut Chromatogramm nur 5.6.7.8-Tetrahydro-1.4-dihydroxy-9.10-dimethoxy-anthracen (49), und wurde nicht aufgearbeitet.

5.6.7.8-Tetrahydro-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (47) : Eine erst farblose, blau fluoreszierende Lösung von 3 g 42 in 50 ml Chloroform wurde beim Schütteln mit 5 g Silberoxyd gelb, die blaue Fluoreszenz erlosch. Nach fünfstündigem Stehen goß man vom Silber ab und filtrierte die Lösung unter Nachwaschen mit Chloroform über Aluminiumoxyd (bas. Aktivität III, Säule 2x20 cm). Der mit wenig Methanol gewaschene Verdampfungsrückstand des Eluates wurde aus viel Methanol umkristallisiert. Man erhielt 2.7 g (90 %d.Th.) gelbbraunes 47 in dicken, bei 152°C schmelzenden Nadeln. 47 löst sich leicht in Chloroform und Benzol, gut in Methanol.

$C_{16}H_{16}O_4$ (272.29)	Ber.	C	70.56	H	5.92
	Gef.[+]	C	70.59	H	5.81

[+] 18 h im Hochvak. bei 100°C getrocknet.

IR : 2919, 2855, 1655, 1345, 1250, 1010, 860 cm^{-1}.

NMR : (100 MHz, $CDCl_3$) 1.78 (4) m, 2.81 (4) m (5.6.7.8-H); 3.80 (6) s OCH_3; 6.74 (2) s 2.3-H.

1.4-Diacetoxy-9.10-dimethoxy-anthracen (52):

In eine auf ca. 70°C gehaltene Lösung von 500 mg 9.10-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (28) in 20 ml Pyridin und 20 ml Acetanhydrid trug man innerhalb von 3 min 10 g Zinkstaub ein. Die erst dunkelgelbe Lösung färbte sich dabei gelbgrün und nahm eine bläuliche Fluoreszenz an. Die beim Eingießen in 300 ml Wasser ausgefallenen blaßgelben Flocken wurden abgesaugt und unter Zusatz von Aktivkohle zweimal aus Methanol umkristallisiert. Man erhielt 356 mg 52 in hellgelben dünnen, bei 210°C schmelzenden Nadeln. 52 löst sich leicht in Chloroform, schwer in Methanol und zeigt in Lösung blaue Fluoreszenz.

$C_{20}H_{18}O_6$ (354.34) Ber. C 67.79 H 5.12

Gef.+) C 67.73 H 5.23

+) 18 h bei 40°C im Hochvak. getrocknet.

IR : 1765 (Acetyl), 1630, 1445, 1356, 1017, 968, 906, 769, 691 cm^{-1}.

NMR: (100 MHz, $CDCl_3$) 2.42 (6) s Acetyl; 3.96 (6) s Methoxyl; 7.66 (2) s 2.3-H; 7.48 (2) q; 8.24 (2) q.

1.4-Diacetoxy-9.10-dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-anthracen (51) : Beim Eintragen von 5 g Zinkstaub in die auf 45°C erwärmte Lösung von 0.5 g 5.6.7.8-Tetrahydro-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (47) in 20 ml Pyridin und 20 ml Acet-

anhydrid hellte sich die erst kräftig gelbe Färbung auf und wurde blaßgelb. Nach 5 min goß man das heiße Filtrat in 300 ml Eiswasser und kristallisierte die sich ausscheidenden Flocken aus Methanol um. 51 fällt aus konzentrierter Lösung in derben Nadeln, aus Methanol/Wasser in dünnen zu Büscheln vereinigten Nadeln, die bei 208°C schmelzen und bei 160°C im Hochvakuum ein farbloses Sublimat ergeben.

$C_{20}H_{22}O_6$ (358.37) Ber. C 67.03 H 6.19
Gef.+) C 67.17 H 6.16

+) 12 h im Hochvakuum bei 120°C getrocknet

IR : 2900, 2830, 1750 (Acetyl), 1345, 1073, 912 cm^{-1}.

NMR : (100 MHz, $CDCl_3$) 1.8 (4) m; 2.9 (4) m; 2.35 (6) s (Acetyl); 3.72 (6) s OCH_3; 6.97 (2) s.

2-Piperidino-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (53) :

Zu einer in der Wärme bei ca. 60°C hergestellten gelben Lösung von 200 mg 9.10-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (28) in 10 ml Pyridin gab man 3 ml Piperidin, wobei sich die Farbe nach gelbgrün vertiefte. Der Rückstand der anschließend sofort eingedampften Lösung wurde aus Chloroform/Essigester (9:1) an Kieselgel getrennt, die langsamste der drei gelben Zonen mit Chloroform/Methanol (2:1) eluiert; der Inhaltsstoff des eingedampften Eluates destillierte im Hochvakuum bei 175°C und kondensierte zu hellbraunen, glasig erstarrenden Tropfen, die auch nach längerer Zeit nicht kristallisierten. 53 löst sich sehr leicht in Chloroform und Cyclohexan, sogar in 30 proz. wäßrigem Methanol, und konnte daher nicht umkristallisiert werden. Ausbeute 106

mg 53 vom Schmp. 89°C.

$C_{21}H_{21}NO_4$ (351.38)	Ber.	C	71.78	H	6.02	N	3.99
	Gef.+)	C	71.34	H	5.96	N	4.06

+) Im Hochvak. bei 175°C destilliert.

IR : 2900, 2833, 1670, 1575, 1342, 1230, 1092, 994 cm^{-1}.

NMR : (100 MHz, $CDCl_3$) 1.71 (6) m, 3.43 (4) m (Piperidinrest); 4.04 s, 4.08 s (zusammen 6) (Methoxyl); 5.95 (1) s (3-H); 7.66 (2) q ; 8.30 (2) m.

Eine der beiden anderen Zonen enthielt Ausgangsmaterial 28, der Inhaltsstoff der anderen wurde nicht untersucht.

2.9-Dipiperidino-10-methoxy-1.4-anthrachinon (55) :

Eine erst gelbe, schnell rotgelb gewordene Lösung von 150 mg 28 in 20 ml Pyridin und 20 ml Piperidin erwärmte man unter Luftzutritt 3 h auf 45°C und ließ noch 5 d bei Zimmertemperatur offen stehen, wobei sie sich langsam dunkelrot färbte. Die Lösung des durch Eindampfen erhaltenen harzigen Rückstandes wurde dickschichtchromatographisch aus Chloroform an Kieselgel getrennt. Aus der obersten weinroten Zone wurden 37 mg 2-Piperidino-chinizarin (54) isoliert (identifiziert durch R_F-Wert und IR-Spektrum); die breite gelbbraune Zone mit dem R_F-Wert 0.25 (R_F-Wert von 54 ≡ 1.0) enthielt 58 mg 2.9-Dipiperidino-10-methoxy-1.4-anthrachinon (55). Das nochmals chromatographisch aus Chloroform (Kieselgel HR, Säule 1x30 cm) gereinigte 55 kristallisierte aus Chloroform/Methanol in feuerroten sechseckigen Plättchen, die sich ab 200°C dunkel färbten und bei 218°C schmolzen.

55 löst sich sehr leicht in Chloroform, schwer in Cyclohexan und kaum in Methanol; konzentrierte Lösungen sind leuchtend rotgelb. Im Chromatogramm (Kieselgel, Chloroform/Essigester 9:1) läuft die Verbindung gelbrot; die Farbe ändert sich beim Anräuchern mit Ammoniak nicht. Salzsäuredämpfe färben vorübergehend violett, dann gelb; der so erzeugte gelbe Fleck färbt sich durch Ammoniak beständig violett, wobei, nach dem R_f-Wert zu urteilen, 2-Piperidino-chinizarin (54) entsteht.

$C_{25}H_{28}N_2O_3$ (404.48) Ber. C 74.23 H 6.98 N 6.92
Gef.+) C 74.17 H 7.00 N 6.98
Mol.-Gew.++) 404

+) 12 h bei 60°C im Hochvak. getrocknet.

++) massenspektrometrisch bestimmt.

IR : 2900, 2820 (Methoxy); 1655 (Carbonylgrp.), 1620, 1572, 1230 cm^{-1}.

NMR : (100 MHz, $CDCl_3$) 1.72 s, 1.80 (zusammen 12), 3.09 (4) s, 3.48 (4) (Piperidin); 4.02s(3) (Methoxy); 5.90 (1) s (3-H); 7.6 (2) q, 8.34 (2) m.

Alle anderen Zonen wurden nicht untersucht.

2-Piperidino-5.6.7.8-tetrahydro-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (56) :

Eine erst gelbe, braungelb gewordene Lösung von 415 mg 5.6.7.8-Tetrahydro-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (47) in einer Mischung aus je 10 ml Pyridin und Piperidin wurde nach fünfzehnstündigem Stehen bei Zimmertemperatur zur Trockene eingedampft und der Rückstand dickschicht-

chromatographisch aus Chloroform/Methanol (99:1) an Kieselgel PF getrennt. Das an Kieselgel HR (Säule 1.5x30 cm) aus Chloroform nachgereinigte Eluat der feurig rotbraunen Hauptzone gab beim Eindampfen 330 mg (61 % d.Th.) 56 als rotbraunen, nicht kristallisierenden Lack. 56 schmilzt bei 74°C, läßt sich im Hochvak. bei 170°C unter geringer Zersetzung destillieren und ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Die bei der chromatographischen Aufarbeitung abgetrennten schwachen, langsamer als 56 laufenden braunen Nebenzonen wurden nicht untersucht.

$C_{21}H_{25}NO_4$ (355.44) Gef.[+] 355.1783

[+] hochaufgelöstes Massenspektrum.

IR : 2900 s, 2820 s, 1668 s, 1618 s, 1580 cm^{-1}s.

NMR : (100 MHz, $CDCl_3$) 5.78 (1) s; 3.83 s, 3.80 s (zusammen 6) (Methoxy); 3.34 (4) m (Piperidin); 2.79 m (Hydroaromat); 1.7 m (Hydroaromat + Piperidin).

Dimerisierung und cyclo-Trimerisierung von 9.10-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (28) :

Eine Suspension von 700 mg 28 und 50 mg Hydrochinon 48 in 50 ml Äthanol und 0.5 ml Piperidin wurde unter Stickstoff 24 h auf 45°C erwärmt. Die zunächst gelbbraune Suspension war nach 2 h dunkelbraun geworden und hatte braunschwarze, an den Kolbenwänden haftende Kristalle abgeschieden, die beim Nachwaschen mit Methanol ungelöst blieben; die Reaktionsmischung wurde hierbei in die "Mutterlauge" und in den"Rückstand" getrennt.

Aufarbeitung der "Mutterlauge" : Der Rückstand der im Vakuum zur Trockene eingedampften "Mutterlauge" trennte sich bei der präparativen Schichtchromatographie an Kieselgel PF mit Chloroform/Methanol (95:5) in 9 rote und gelbe Zonen. In einer konnte Ausgangsmaterial 28 (56 mg) nachgewiesen werden (R_F-Wert, IR-Spektrum), aus einer zweiten wurden mit Chloroform 205 mg (22 Proz.d.Th., bezogen auf 28) 2-Piperidino-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (53) (identifiziert durch R_F-Wert und IR-Spektrum) eluiert. Alle anderen Zonen wurden nicht untersucht.

Aufarbeitung des "Rückstandes" zu 9.10;9'.10'-Tetramethoxy-2.2'-bianthra-1.4;1'.4'-dichinon (59) und cyclo-Tri-1.4-anthrachinon 57 : Die mit 2 g Silberoxyd kurz aufgekochte Suspension des Rückstandes in 100 ml Chloroform gab man samt Bodenkörper auf Aluminiumoxyd III (basisch, Säule 2 × 25 cm), und eluierte unter Nachwaschen mit Chloroform, bis das Filtrat völlig farblos ablief.

Den Verdampfungsrückstand dieser Lösung wusch man in der Kälte gründlich mit Benzol, dann mit 20 ml Chloroform, wobei cyclo-Tri-1.4-anthrachinon 57 in Lösung ging und fast reines 59 zurückblieb.

Den Verdampfungsrückstand der vereinigten Benzol- und Chloroform-Waschlösungen trennte man dickschichtchromatographisch an Kieselgel PF aus Chloroform/Methanol (95:5), wobei 5 schmale gelbe Zonen und eine orangegelbe Hauptzone getrennt wurden. Aus der Lösung ihres Inhaltsstoffes in Dioxan kristallisierten 86 mg (12 Proz.d.Th.) orangerotes

cyclo-Tri-1.4-anthrachinon (57) in kleinen Prismen, die sich ab 320°C dunkel färbten und bei 353°C unter Zersetzung schmolzen. 57 löst sich schwer in Benzol, gut in heißem Chloroform und Dioxan und sehr leicht in Trifluoressigsäure. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rostrot, wird schnell mißfarben violett, dann nach einigen min stahlblau.

$C_{48}H_{30}O_{12}$ (798.76) Ber. C 72.18 H 3.78
Gef.+) C 72.30 H 3.77
Mol.-Gew. 798.1737 ++)

+) 12 h bei 130°C im Hochvakuum getrocknet

++) hochaufgelöstes Massenspektrum

IR : 2900 , 2830 , 1660s, (CO,sh), 1404 , 1345 , 1215 , 1094 , 685 cm^{-1}.

NMR : (100 MHz, Trifluoressigsäure) 8.54 (6) q; 7.94 (6) q; 4.48 (18) s (OCH_3).

UV : (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm) 442 (ε= 22500); 304 (62000); 240 (90000).

9.10;9'.10'-Tetramethoxy-2.2'-bianthra-1.4;1'.4'-dichinon (59) : Der beim Waschen des "Rückstandes" mit Benzol und Chloroform ungelöste Anteil (168 mg, 36 Proz.d.Th.), fast reines 59, wurde aus siedendem Nitrobenzol in langen orangegelben abgeflachten Nadeln erhalten und war nach viermaliger Umkristallisation aus dem gleichen Lösungsmittel analysenrein.

59 löst sich kaum in Benzol, Chloroform und Dioxan, besser

in Bromoform und Pyridin, in fein verteiltem Zustand (durch Eindampfen einer Lösung in Chloroform erhalten) gut in Trifluoressigsäure. Konz. Schwefelsäure löst leuchtend violett; konz. Salzsäure und 10 proz. wäßriges Natriumhydroxyd verändern die Substanz in der Siedehitze nicht. 59 färbt sich ab 260°C dunkel, schmilzt bei 275 - 280°C unter Zersetzung und läßt sich im Hochvakuum oberhalb von 250°C nur unter teilweiser Zersetzung sublimieren.

$C_{32}H_{22}O_8$ (534.49) Ber. C 71.90 H 4.15
Gef.+) C 71.72 H 4.18

+) 10 h bei 130°C im Hochvakuum getrocknet.

IR : 2925 , 2850 , 1654 (CO) s, 1578 , 1398 , 1348 , 1234 , 1087 , 1005 , 714 cm^{-1}.

NMR : (Trifluoressigsäure, 100 MHz) 8.54 (4) m; 7.94 (4) q; 7.44 (2) s (3.3'-H); 4.26 s, 4.24 s (zusammen 12) (OCH_3).

UV : (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm) 438 (ε = 14000); 299 sh (29000); 288 (32000); 242 (102000).

Dimerisierung von 9.10-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (28) in Pyridin/Piperidin : Der ungelöste Anteil einer Suspension von 700 mg 28 und 50 mg 1.4-Dihydroxy-9.10-dimethoxyanthracen (48) in einem Gemisch aus 40 ml Pyridin und 0.5 ml Piperidin hatte sich nach 20 d (20°C) von gelb nach hellbraun verfärbt, die erst gelbe Lösung war braungelb geworden. Beim Auswaschen des Bodenkörpers mit Chloroform blieben 14 mg (4 Proz.d.Th.) durch das IR-Spektrum identi-

fiziertes 59 ungelöst. In der Mutterlauge konnte chromatographisch neben nicht umgesetztem 28 nur das 2-Piperidinoderivat 53 nachgewiesen werden.

Dimerisierung von 9.10-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (28) mit N-Methyl-cyclohexylamin : Eine Suspension von 700 mg 28 und 50 mg 48 in 100 ml Äthanol wurde unter Stickstoff mit 1 ml N-Methyl-cyclohexylamin versetzt, wobei sich die Lösung braun färbte und der Bodenkörper bestehen blieb. Der nach 5 d (20°C) von der stark gelbgrün fluoreszierenden Lösung abgesaugte Niederschlag (450 mg) bestand aus einer 57/59-Mischung, die dickschichtchromatographisch (wie oben beschrieben) an Kieselgel PF mit Chloroform/Methanol (95:5) getrennt wurde und 141 mg 59 und 66 mg 57 gab.

Die Fluoreszenz der Mutterlauge verschwand langsam an der Luft. Der Verdampfungsrückstand der Lösung trennte sich an Kieselgel PF mit Chloroform/Methanol (95:5) in 22 größtenteils gelbe und braune, nicht untersuchte Zonen.

Entmethylierung von cyclo-Tri-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (57) mit a) Bortrichlorid in Methylenchlorid :
Eine Suspension von 75 mg 57 in 15 ml Methylenchlorid schüttelte man 5 min mit 10 ml einer 10 proz. Lösung von Bortrichlorid in Methylenchlorid. Es entstand sofort eine tief blaue Lösung, die anschließend mit Wasser hydrolysiert wurde. Durch Erwärmen vertrieb man das Methylenchlorid, saugte den in der wäßrigen Phase suspendierten Niederschlag ab und wusch mit 5 proz. Salzsäure, Methanol und

Chloroform nach. Der dunkle Rückstand kristallisierte aus siedendem Nitrobenzol in mikroskopisch kleinen braunvioletten Nadeln (21 mg), die Chloroform nur schwach rosa anfärbten, sich nicht in Methanol und Trifluoressigsäure lösten und in konz. Schwefelsäure eine noch nach 24 h beständige tief blaue Farbe ergaben; Nitrobenzol löst in der Wärme blaustichig rot, in methanolischem Kaliumhydroxyd ist die Verbindung sehr wenig mit schwach rötlicher Farbe löslich.

Die Verbindung konnte nicht identifiziert werden, besteht aber nicht aus dem gesuchten cyclo-Trichinizarin (15).

$C_{42}H_{18}O_{12}$ (714.56) Ber. C 70.60 H 2.54

Gef.+) C 67.08± 0.33 H 2.27± 0.08

+) Mittelwert aus vier Analysen; Substanzen jeweils 15 h im Hochvakuum bei 150°C getrocknet.

IR : 1673 , 1620, 1572, 1492 , 1228 , 1156 , 1050 , 992 cm^{-1}.

Die blauviolette, Nitrobenzol und Chloroform enthaltende Mutterlauge wurde nicht weiter untersucht.

Methylierung des 57-Bortrichlorid-Spaltproduktes : Ein Gemisch aus 40 mg "Bortrichlorid-Spaltprodukt", 2 g 1.2.3-Trichlorbenzol, 500 mg Natriumcarbonat und 1 g p-Toluolsulfonsäuremethylester erhitzte man 3 min zum Sieden, wobei eine braungelbe Schmelze entstand. Aus dem nach dem Verdünnen mit 50 ml Hexan ungelösten Anteil extrahierte man die Remethylierungsprodukte mit Chloroform, filtrierte

die gelbe Lösung über Aluminiumoxyd III (basisch, Säule 2x10 cm) und trennte das Eluat dickschichtchromatographisch an Kieselgel PF aus Chloroform, wobei man fünf gelbe Zonen erhielt: Zone 1 (höchster R_F-Wert) enthielt 8 mg Substanz, die nicht vollständig getrennten Zonen 2 und 3 9 mg bzw. 13 mg, und die langsam laufenden Zonen 4 und 5 nur Substanzspuren.

Von den Inhaltsstoffen der Zonen 1 bis 3 konnte wegen zu geringer Löslichkeit in Chloroform auch bei 55°C kein NMR-Spektrum aufgenommen werden. Die IR-Spektren gleichen dem von reinem 57 nicht.

IR Zone 1 : Wie IR von Zone 2, jedoch zusätzlich Banden bei 1091 , 1065 , 1008 ; 1050 , 1265 w cm^{-1} fehlen.

Zone 2 : 2900 w, 2800 w, 1678 s, 1612 w, 1562 w, 1494 m, 1390 s, 1340 (breit) s, 1282 s, 1222 s, 766 s cm^{-1}.

Zone 3 : 2900 w, 2840 w, 1678 s, 1492 m, 1342 s, 1329 s, 1282 m, 1265 m, 1243 m, 1222 m, 1156 s, 1048 s, 990 m, 946 m cm^{-1}.

Entmethylierung von cyclo-Tri-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (57) mit b) Aluminiumtribromid in Chloroform : Eine Suspension von 130 mg 57 in 50 ml alkoholfreiem Chloroform wurde mit 1 g Aluminiumtribromid geschüttelt, wobei sofort eine indigoblaue Lösung entstand. Nach 5 min wurde der gebildete Komplex mit Wasser hydrolysiert, die tief blaue wäßrige Phase abgetrennt, nach Filtration mit 1 ml konz.

Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbad so lange auf 70°C erhitzt, bis die über dem sich bildendenden Niederschlag stehende Flüssigkeit farblos erschien. Die blauvioletten Flocken (108 mg) wusch man mit Wasser und Methanol, nahm sie in Chloroform auf und chromatographierte die tief rotviolette Lösung an neutralem Kieselgel mit Chloroform/Methanol (97.5 : 2.5). In der Reihenfolge des Auslaufes wurden folgende Eluate erhalten:

1. orangerote Zone, dunkelgelbes Eluat ; 0.7 mg
2. dunkelrote Zone, orangerotes Eluat ; 6 mg
3. blauviolette Zone, dunkelrotes Eluat ; 15 mg
4. königsblaue Zone, bordeauxrotes Eluat ; 13 mg
5. indigoblaue Zone, blauviolettes Eluat ; 2.5 mg

am Start blieb eine rotviolette Zone.

Zone 1 wurde nicht untersucht; die Inhaltsstoffe der Zonen 2 - 4 gaben im NMR-Spektrum noch Signale um 4 ppm und waren daher noch teilmethyliert.

Der Inhaltsstoff der Zone 5 , cyclo-Tri-chinizarin (15) (2.5 mg, 2 Proz.d.Th.), löst sich schwer in Chloroform, leicht in heißem Nitrobenzol mit intensiv blauvioletter Farbe. Die 15-Lösung in konz. Schwefelsäure ist beständig blau, in Trifluoressigsäure tief violett; wäßriges Natriumhydroxyd löst nicht, äthanolische Natriumhydroxydlösung wird schwach blau angefärbt. Pyridin löst violett, auf Zusatz von Tetrabutyl-ammoniumhydroxyd tintenblau. 15 ist amorph und schmilzt nicht bis 360°C.

$C_{42}H_{18}O_{12}$ (714.56) Ber. 70.60 H 2.54
Gef.+) 70.10 H 2.59

+) 18 h im Hochvakuum bei 130°C getrocknet.

IR : 3400 m, 2900 w, 2820 w, 1676 w, 1622 s, 1582 s, 1503 s; breite, nicht aufgelöste Absorption bis 1180; 1158 w, 1122 m, 1090 m, 1060 m, 994 m; anschließend breite Absorption bis 700 cm^{-1}.

UV : $(CH_2Cl_2)\lambda_{max}$ 565 nm (ε = 27000), 536 (29000), 304 (48000), 246 (58000).

Bei einer Entmethylierungsdauer von 15 h enthielt das Produkt bei qualitativ gleicher Zusammensetzung wie oben größere Mengen leicht in Methanol löslicher Verbindungen.

Methylierung von cyclo-Trichinizarin (15) : Ein Gemisch aus 1 mg 15, 1 g 1.2.3-Trichlorbenzol, 100 mg Natriumcarbonat und 200 mg p-Toluolsulfonsäuremethylester wurde im Reagenzglas zu schwachem Sieden erhitzt, bis die erst blaurote Schmelze dunkelgelb geworden war. Der nach dem Verdünnen des Reaktionsproduktes mit Hexan ungelöste Anteil wurde mit Chloroform digeriert, die von Salzen abfiltrierte dunkelgelbe Lösung über Aluminiumoxyd III (basisch, Säule 1.5X5 cm) filtriert, und das Eluat dünnschichtchromatographisch an Kieselgel mit Chloroform getrennt. Eine rotbraune, ca. 0.7 mg durch R_F-Wert, IR- und hochaufgelöstes Massenspektrum identifiziertes cyclo-Tri-9.10-dimethoxy-1.4-anthrachinon (57) enthaltende Zone und eine langsamer laufende schwache gelbe Zone mit nicht identifiziertem Inhalts-

stoff wurden getrennt.

Entmethylierung von 9.10;9'.10'-Tetramethoxy-2.2'-bianthra-1.4;1'.4'-dichinon (59) :

a) mit Bortrichlorid : Eine Suspension von 50 mg 59 in 10 ml Methylenchlorid schüttelte man 10 sek mit 1 ml einer 10 proz. Lösung von Bortrichlorid in Methylenchlorid, und versetzte die erst dunkelblaue, schnell rotviolett gewordene Lösung mit 10 ml Wasser. Die entstandene Suspension wurde durch Erwärmen vom Methylenchlorid befreit, der ungelöste Anteil abgesaugt und mit verd. Salzsäure, heißem Wasser, Aceton und Chloroform gewaschen und aus siedendem Nitrobenzol umkristallisiert. Man erhielt 35 mg einer noch nicht identifizierten Substanz in rotbraunen, gebogenen Nädelchen, die sich kaum in Chloroform lösten und mit konz. Schwefelsäure beständig blauviolett wurden.

Gef.[+)] C 66.64 H 2.81 Cl 12.44
66.50 H 2.45 Cl 12.01

[+)] 10 h im Hochvakuum bei 130°C getrocknet.

IR : 1652 , 1586 , 1488 , 1427 , 1325 , 1234 , 761 cm^{-1}.

b) mit Bortrifluorid-Ätherat : Eine Suspension von 20 mg 59 in 4 ml Trifluoressigsäure versetzte man bei 20°C mit 2 ml Bortrifluorid-Ätherat, wobei sofort eine rotviolette Lösung entstand. Nach 2 min hydrolysierte man die von nicht gelöstem 59 abfiltrierte Lösung mit 10 ml Wasser und wusch die ausgefallenen roten Flocken mit Wasser, Methanol und Chloroform. Das Entmethylierungsprodukt bestand aus einer

Mischung des Dimeren 59 mit 2.2'-Bichinizarinyl (14): Das IR-Spektrum konnte graphisch durch Addition der Einzelspektren reproduziert werden.

c) mit Aluminiumtrichlorid : Eine Suspension von 50 mg 59 in 50 ml Chloroform kochte man mit 500 mg Aluminiumtribromid kurz auf; die sich langsam gelb färbende Lösung mit blauem Bodenkörper rührte man anschließend 15 h bei 20°C. Auf Zugabe von 50 ml verd. Salzsäure entfärbte sich die Chloroformschicht, die wäßrige Phase wurde leuchtend rotviolett; ein ungelöster Rückstand blieb nicht zurück. Aus der wäßrigen, salzsauren Lösung fielen beim Erwärmen auf 60°C hellrote Flocken aus, die aus Nitrobenzol in dünnen langen Nadeln kristallisiertes IR-spektralreines 2.2'-Bichinizarinyl (14) ergaben. In der Nitrobenzol-Mutterlauge ließen sich chromatographisch (Kieselgel/Chloroform) keine Nebenprodukte nachweisen.

1.4;1'.4'-Tetraacetoxy-9.10;9'.10'-tetramethoxy-2.2'-bianthracenyl (61) : 100 mg 59 erwärmte man in 10 ml Acetanhydrid und 20 ml Pyridin mit 2 g Zinkstaub 3 min auf 100°C, filtrierte die entstandene gelbe, gelbgrün fluoreszierende Lösung heiß vom Zink ab und dampfte sie im Vakuum zur Trockene ein. Der ölige Rückstand verfestigte sich beim Schütteln mit 30 ml Wasser. Das Produkt wurde abgesaugt, mit 20 ml Äthanol gewaschen und mit 20 ml Chlorbenzol ausgekocht, das Ungelöste nach dem Abkühlen abgesaugt und mit Chlorbenzol und Äthanol nachgewaschen. Man erhielt 65 mg (49 Proz.d.Th.) 61 in blaß gelbgrünen, stäbchenförmigen

Kristallen, die sich ab 320°C dunkel färbten und bei 340°C schmolzen. Festes 61 und die Lösung in Chloroform fluoreszieren stark hellblau.

$C_{40}H_{34}O_{12}$ (706.67) Ber. C 67.99 H 4.86
Gef.+) C 68.17 H 5.00

+) 12 h bei 130°C im Hochvakuum getrocknet.

IR : 2870 , 2810 (OCH_3); 1760 s (Acetoxy); 1358 , 1016 , 918 , 778 cm^{-1}.

UV : ($CHCl_3$) λ_{max} (nm) 273 (ε = 128000).

Die gelben, gelbgrün fluoreszierenden Waschlösungen gaben beim Eindampfen nur Lacke; sie bestanden laut Chromatogramm aus mehr als fünf Verbindungen, die nicht untersucht wurden.

Methylierung von 2.2'-Bichinizarinyl (14) : Eine Mischung aus 15 g 14, 30 g grob zerkleinertem Kaliumhydroxyd und 7.5 ml Wasser in 300 ml Dioxan erhitzte man 5 min unter Rückfluß und tropfte dann bei Siedetemperatur während einer Stunde unter heftigem Rühren 45 ml Dimethylsulfat zu. Nach beendeter Zugabe erhitzte man eine weitere Stunde, gab nochmals 15 g Kaliumhydroxyd zu und erhitzte unter Rückfluß; nach einer Stunde wurde die Lösung heiß abfiltriert und der Salzrückstand mit 1 l Chloroform heiß ausgewaschen, wobei man die "Lösung" und den "Rückstand" erhielt.

Aufarbeitung der "Lösung" : Die vereinigten Dioxan- und Chloroformlösungen versetzte man mit so viel basischem Aluminiumoxyd I, bis dieses nicht mehr dunkelbraun wurde.

Lösung und das zum Ausrühren benutzte Aluminiumoxyd schichtete man auf frisches Aluminiumoxyd (I, basisch, Säule 4x 20 cm) und eluierte erschöpfend mit Chloroform. Die noch an der Säule adsorbierte Substanz wurde später mit dem "Rückstand" aufgearbeitet.

Der Verdampfungsrückstand des braunen Chloroformeluates wurde zweimal mit je 50 ml Methanol ausgekocht, die kalt abfiltrierte tief braune Lösung verworfen. Den ungelösten gelbbraunen Anteil trennte man an Kieselgel PF (Platten 20x40 cm) mit Chloroform/Methanol (95:5) durch Mehrfachentwicklung nach jeweiliger Zwischentrocknung. Fast mit der Laufmittelfront liefen sieben gelbe und rote, nicht vollständig getrennte Zonen, darunter folgte die ausgedehnte gelbe Hauptzone des 1.4;1'.4'-Tetramethoxy-2.2'-bianthra-9.10;9'.10'-dichinons (64). Das mit Chloroform eluierte 64 wurde aus Chloroform/Methanol, dann aus Dioxan umkristallisiert, und gab 1.6 g (9.6 Proz.d.Th.) zitronengelbe, zu Kugeln vereinigte Nädelchen, die bei 307°C schmolzen.

$C_{32}H_{22}O_8$ (534.49) Ber. C 71.90 H 4.15
Gef.+) C 71.75 H 4.27

+) 15 h im Hochvakuum getrocknet.

IR : 2910 , 2825 , 1666 s (CO), 1595 , 1040 , 982 , 865 , 724 cm^{-1}.

NMR : (100 MHz, $CDCl_3$) 8.20 (4) m; 7.74 (4) m; 7.50 (2) s (3.3'-H); 4.03 (6) s, 3.71 (6) s (OCH_3).

UV : (CH_2Cl_2)λ_{max} (nm) 405 (ε =14400); 320 (4800);

256 (52400).

Aufarbeitung des "Rückstandes" : Den noch braun gefärbten Salzrückstand und das zum Ausrühren der Hydroxyverbindungen benutzte Aluminiumoxyd extrahierte man getrennt im Extraktionsapparat nach Soxhlet erschöpfend mit Chloroform. Die vereinigten braungelben Lösungen wurden auf 200 ml eingeengt, der ausgefallene Niederschlag erst mit 100 ml Methanol, dann mit 50 ml Chloroform gewaschen (die Waschlösungen wurden verworfen). Der ungelöste Anteil wurde erneut mit 80 g basischem Aluminiumoxyd III verrieben und im Kreisprozeß mit Chloroform ausgezogen. Den mit 30 ml Chloroform gewaschenen Verdampfungsrückstand dieser Lösung kristallisierte man zweimal aus Trifluoressigsäure um und erhielt 1.53 g (10 Proz.d.Th.) "hochschmelzenden Methyläther" (70) in ockergelben, bei 365 - 370°C (unkorr.) u.Zers. schmelzenden Nadeln. 70 ist in der Kälte in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich, wird in der Hitze jedoch leicht von Nitrobenzol und Trifluoressigsäure aufgenommen. Kalte konz. Schwefelsäure löst johannisbeerrot.

$C_{60}H_{28}O_{14}$ (972.88) Ber. C 74.07 H 2.90 OCH_3 12.76
Gef.+) C 74.06 H 3.26 OCH_3 12.65

+) neunmal aus Trifluoressigsäure umkristallisiert und 12 h im Hochvakuum bei 120°C getrocknet.

IR : 2900 , 1665 , 1616 , 1565 , 1418 , 1346 , 1120 , 1092 , 1002 , 884 , 762 , 727 cm^{-1}.

NMR : (100 MHz, Trifluoressigsäure, 70°C) 8.18 (2) m; 7.86 (3) m; 3.93 (3) s (OCH_3).

UV : (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm) 445 (ε = 32000); 414 (43300); 323 (16500); 288 (68500); 264 (98000).

Entmethylierung des "hochschmelzenden Methyläthers" (70) zu "cyclo-Tetra-chinizarin" (72) : Eine Suspension von 200 mg 70 in 30 ml Methylenchlorid schüttelte man mit 20 ml einer 10 proz. Lösung von Bortrichlorid in Methylenchlorid, und hydrolysierte die entstandene rotbraune Suspension nach 5 min unter Eiskühlung mit Wasser. Nach dem Abdampfen des Methylenchlorids saugte man den nun orangegelben Niederschlag ab und kristallisierte das mit verd. Salzsäure, Methanol und Chloroform gewaschene Rohprodukt aus siedendem Nitrobenzol um. Man erhielt 160 mg dünner, an den Enden pinselartig aufgespaltener Nadeln, die sich in Chloroform wenig mit gelber Farbe, gut in heißem Nitrobenzol und nicht in Trifluoressigsäure lösen. Konz. Schwefelsäure löst eosinrot, wäßriges Natriumhydroxyd bildet ein blauschwarzes, in Wasser sehr schwer mit blauvioletter Farbe lösliches Salz. 72 färbt sich ab 270°C dunkel und schmilzt nicht bis 360°C.

$C_{56}H_{20}O_{14}$ (916.78) Ber. C 73.37 H 2.20
Gef.+) C 73.40 H 2.68

+) siebenmal aus Nitrobenzol umkristallisiert und 15 h im Hochvakuum bei 140°C getrocknet.

IR : 1680 , 1667 , 1636 , 1586 , 1340 , 1248 , 1058 , 929 , 870 , 724 cm^{-1}.

UV : (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm) 490 sh (ε =22600); 437 (42400);

340 (19600); 296 (50000); 266 (85500).

2-Amino-9.10-dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1.4-anthrachinon (74a) : Eine unter Stickstoff angesetzte Suspension aus 1.9 g 9.10-Dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1.4-anthrachinon (47) und 180 mg 1.4-Dihydroxy-9.10-dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-anthracen (49) in 3.5 g Triäthanolamin und 50 ml Formamid erwärmte man 20 h auf 45°C, wobei sich die Farbe von gelb nach braun änderte. Die mit 300 ml Wasser verdünnte und mit Essigsäure angesäuerte Suspension extrahierte man erschöpfend mit Chloroform. Der gelbe Extrakt gab bei der dickschichtchromatographischen Trennung an Kieselgel PF mit Chloroform/Methanol (97:3) eine dunkelgelbe Hauptzone, die 772 mg nicht umgesetztes 47 enthielt. Die langsamer laufende orangerote Zone enthielt 330 mg (21 Proz.d.Th., bezogen auf umgesetztes 47) 2-Amino-9.10-dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1.4-anthrachinon (74a), das aus Methanol in glitzernden rotbraunen, langgestreckten Sechsecken kristallisierte, die sich ab 222°C dunkel färbten und bei 238°C u.Zers. schmolzen.

$C_{16}H_{17}NO_4$	Ber.	C 66.88	H 5.96	N 4.87	OCH_3 21.60
(287.30)	Gef.+)	C 66.75	H 6.03	N 4.75	OCH_3 21.80
	Mol.-Gew.++)	287			

+) 15 h bei 110°C im Hochvakuum getrocknet.

++) massenspektroskopisch bestimmt.

IR : 3350 s, 3150 m, 2900 s, 2820 w, 1672 m, 1620 m, 1540 s, 860 s cm-1.

NMR : (100 MHz, $CDCl_3$) 5.85 s (1); 3.80 (6) d (wird bei Zusatz von Trifluoressigsäure aufgespalten zu 4.00 (3) s und 3.85 (3) s) 2.79 (4) m; 1.77 (4) m. Kein Signal ist mit D_2O austauschbar.

cyclo-Tri-9.10-dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1.4-anthrachinon (75) : Eine Suspension aus 500 mg 47 und 100 mg 49 in 50 ml Äthanol versetzte man unter Stickstoff mit 80 mg Tetrabutyl-ammoniumhydroxyd, wobei schnell Farbvertiefung von gelb über rotbraun, braun nach braungrün eintrat. Man erwärmte 24 h auf 45°C, wobei der Bodenkörper der Ausgangsverbindungen 47 und 49 langsam in Lösung ging und sich gleichzeitig cyclo-Tri-9.10-dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1.4-anthrachinon (75) in hellgelben kleinen, deutlich von noch nicht gelöstem 47 verschiedenen Nädelchen auszuscheiden begann. Nach Umkristallisation aus Chloroform/Äthanol erhielt man 8.5 mg (3.5 Proz.d.Th.) hellgelbes , in Nadeln kristallisiertes 75, das sich ab 300°C dunkel färbte und bei 327°C u.Zers. schmolz. 75 löst sich nicht in Methanol, gut in Chloroform und Trifluoressigsäure; konz. Schwefelsäure löst dunkelbraun.

$C_{48}H_{42}O_{12}$ (810.86) Ber. C 71.10 H 5.22 OCH_3 22.96
Gef.+) C 71.18 H 5.06 OCH_3 21.95++)

+) 15 h bei 130°C im Hochvakuum getrocknet.

++) 75 bei der Ätherspaltung teilweise ausgefallen.

IR : 2910 s, 2850 m, 1665 s, 1272 s, 1035 s cm^{-1}.

NMR : (100 MHz, Trifluoressigsäure) 4.20 (18) s (OCH_3); 2.99 (12) m; 1.94 (12) m.

In einem modifizierten Ansatz erhielt man aus 3.2 g 47, 100 mg 49 und 30 mg Tetrabutyl-ammoniumhydroxyd in 70 ml Äthanol unter sonst gleichen Bedingungen 130 mg (20 Proz. d.Th.) 75, das man zur weiteren Reinigung in wenig Chloroform löste und durch langsame Zugabe von Methanol ausfällte.

Umsetzung von 47 in Äthanol/N-Methyl-cyclohexylamin : Eine unter Stickstoff angesetzte Suspension aus 500 mg 47, 100 mg 49 und 0.1 ml N-Methyl-cyclohexylamin in 50 ml Äthanol gab unter gleichen Bedingungen wie oben nur 0.9 - 2.4 Prozent 75. Die mit Eisessig neutralisierte Mutterlauge gab bei der chromatographischen Trennung an Kieselgel mit Chloroform eine nicht näher untersuchte Vielzahl von etwa 20 roten, gelben und braunen Zonen.

Reaktion von 47 in Pyridin/Triäthanolamin : Eine unter Stickstoff angesetzte Lösung von 500 mg 47, 100 mg 49 und 2 g Triäthanolamin in 30 ml Pyridin hielt man 15 h auf Raumtemperatur und verdampfte anschließend im Vakuum bei 40°C zur Trockene. Die beim Schütteln des Rückstandes mit 2 proz. Salzsäure ausgefallenen braunen Flocken bestanden laut Chromatogramm (Kieselgel, Chloroform/Methanol 99:1) aus reinem 47.

Bei der Reaktion in Pyridin/Triäthanolamin (3:1) unter sonst gleichen Bedingungen wurde ebenfalls keine Umsetzung beobachtet; in reinem Pyridin fand ebenfalls keine Umsetzung statt.

Reaktion von 47 in Äthanol/Piperidin : Eine unter Stick-

stoff angesetzte Suspension aus 1 g 47 und 100 mg 49 in 50 ml Äthanol und 0.5 ml Piperidin wurde 12 h auf 45°C erwärmt, wobei sie sich langsam braun färbte und der Bodenkörper langsam in Lösung ging. Im Verdampfungsrückstand konnte chromatographisch neben nicht umgesetztem 47 (310 mg) in größerer Menge nur 2-Piperidino-9.10-dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1.4-anthrachinon (56) (430 mg, 48 Proz.d. Th.) nachgewiesen werden. Die vier schwachen dunkelbraunen, langsam laufenden Nebenzonen wurden nicht untersucht.

Versuche zur Entmethylierung von cyclo-Tri-9.10-dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1.4-anthrachinon (75) : 7 mg 75 in 5 ml Methylenchlorid versetzte man mit 1 ml einer 10 proz. Lösung von Bortrichlorid in Methylenchlorid und hydrolysierte die entstandene tief blaue Lösung nach 2 min mit Wasser. Nach Verdampfen des Methylenchlorids saugte man den im Wasser suspendierten Niederschlag ab und erhielt 5 mg einer orangeroten, in Methanol unlöslichen Substanz, die sich im IR-Spektrum wesentlich von cyclo-Tri-5.6.7.8-tetrahydro-chinizarin (12) unterschied und im Chromatogramm rotorange mit kleinerem R_F-Wert lief als das violette 12.

IR : 3425 m, 2933 m, 2857 w, 1661 m, 1558 w, 1458 m, 1235 s, ab 1200 cm^{-1} sehr bandenarm.

cyclo-Tri-5.6.7.8-tetrahydro-chinizarin (12) aus 75 : 3 mg 75 in 3 ml Chloroform wurden mit 100 mg Aluminiumtribromid versetzt, wobei sofort eine tief tintenblaue Lösung entstand, aus der nach kurzer Zeit indigoblaue

Flocken ausfielen. Nach 1 min hydrolysierte man mit 20 ml Wasser, trennte vom nun farblosen Chloroform ab und versetzte die dunkelblaue wäßrige Lösung mit 0.5 ml konz. Salzsäure. Nach kurzem Sieden entfärbte sich die Lösung, wobei 2 mg blauvioletter Flocken ausfielen, die abgesaugt und mit Wasser und Methanol gewaschen wurden. Die Substanz löst sich rotstichig violett in Chloroform, ist chromatographisch einheitlich und nach R_F-Wert (Kieselgel/Chloroform), Farbe und IR-Spektrum identisch mit authentischem cyclo-Tri-5.6.7.8-tetrahydro-chinizarin (12).

9.10;9'.10'-Tetramethoxy-5.6.7.8;5'.6'.7'.8'-oktahydro-2.2'-bianthra-1.4;1'.4'-dichinon (73) : Eine unter Stickstoff angesetzte Suspension von 1 g 9.10-Dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1.4-anthrachinon (47) und 200 mg 1.4-Dihydroxy-9.10-dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-anthracen (49) in 30 ml Äthanol und 3 g Triäthanolamin löste sich bei 12-stündigem Erwärmen auf 45°C allmählich, wobei 13 mg eines braunen Niederschlages ausfielen. Bei der dünnschichtchromatographischen Reinigung trennten sich von der dunkelgelben, 73 enthaltenden Hauptzone Spuren von schneller laufendem 47 und 75 ab. 73 kristallisierte aus Chloroform/Methanol(9:1) in mikroskopisch kleinen Nadeln (10 mg, 2 Proz.d.Th., bezogen auf eingesetztes 47), die bei 239°C unter Zersetzung schmolzen und sich in konz. Schwefelsäure intensiv violett lösten.

Die äthanolische Mutterlauge der Dimerisierung enthielt neben nicht umgesetztem 47 nur Spuren von 73 und 75.

$C_{32}H_{30}O_8$ (542.56) Gef.+) Mol.-Gew. 542.19403

+) hochaufgelöstes Massenspektrum.

IR : 2920 s, 2840 m, 1730 w, 1666 s, 1455 s, 1406 s, 1350 s, 1322 s, 1216 s, 1024 s cm^{-1}.

NMR : (100 MHz, $CDCl_3$) 6.66 (2) s (3.3'-H); 3.85 (12) s (OCH_3); 2.84 (4) m; 1.80 (4) m.

Entmethylierung von 73 zu 5.6.7.8;5'.6'.7'.8'-Oktahydro-2.2'-bichinizarinyl (11) : 2 mg 73 wurden mit 100 mg Aluminiumtribromid in 5 ml Chloroform geschüttelt, die tief blaurote Lösung nach 3 min mit Wasser hydrolysiert. Die von der nun farblosen Chloroformschicht abgetrennte wäßrige Phase erwärmte man mit 0.5 ml konz. Salzsäure auf 80°C, bis sie sich unter Abscheidung eines rotbraunen flockigen Niederschlages entfärbt hatte. Aus dem Chloroformextrakt dieser Suspension trennte sich an Kieselgel aus Chloroform/Benzol (2:1) eine dunkelrote Hauptzone ab, deren Inhaltsstoff in Farbe, R_F-Wert und IR-Spektrum mit authentischem 11 übereinstimmte.

Synthese von 9.10-Dimethyl-1.4-anthrachinon (76a), modifiziert nach Lepage [47] : In einem 500-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler stellte man aus 8 g Magnesiumspänen, 100 ml Äther und 30 ml Methyljodid eine Methyl-magnesiumjodidlösung her. Die zur Vervollständigung der Reaktion noch 30 min unter Rückfluß gehaltene Lösung versetzte man mit 50 ml abs. Toluol und destillierte überschüssigen Äther ab, bis die Innentemperatur

90°C erreicht hatte. In die so hergestellte Grignard-Lösung goß man bei Zimmertemperatur eine Aufschlämmung von 3 g Chinizarin (13) in 50 ml abs. Toluol und erhitzte die entstandene violette Suspension unter Rühren 2 h auf 90°C, wobei Lösung und Niederschlag gelb wurden. Das vorsichtig mit Eis hydrolysierte und mit Essigsäure angesäuerte Reaktionsprodukt wurde wiederholt mit Benzol extrahiert, bis dieses nicht mehr gelb wurde. Den Verdampfungsrückstand der vereinigten Lösungen erhitzte man ca. 10 sec mit 20 ml Eisessig zum Sieden und verdampfte dann im Vakuum bei 45°C zur Trockene. Aus der Chloroformlösung des so erhaltenen Rohproduktes entfernte man nicht umgesetztes 13 durch Ausrühren mit basischem Aluminiumoxyd III, bis dieses nicht mehr rot angefärbt wurde. Das in der jetzt rein hellgelben Lösung enthaltene 76a wurde von geringen Verunreinigungen dickschichtchromatographisch aus Chloroform abgetrennt. Man erhielt 1.45 g (49 Proz.d.Th.) 76a, das bei 193°C schmolz (Lit.[47]: 194-195°C).

Versuche zur cyclo-Trimerisierung von 76a : 200 mg 76a und 50 mg Hydrochinon 76b, hergestellt durch Schütteln einer Lösung von 76a in Äther mit wäßriger Dithionitlösung, wurden unter Stickstoff in 15 ml Pyridin gelöst, wobei eine dunkelgelbe Lösung entstand; nach dreitägigem Stehen trennte man deren Verdampfungsrückstand dickschichtchromatographisch an Kieselgel PF aus Chloroform. Aus der einzigen, gelben Zone wurden 180 mg durch das IR-Spektrum identifiziertes 76a zurückgewonnen. Die braune, nicht un-

tersuchte Startzone lief auch nicht in Chloroform/Methanol (9:1).

-Eine unter Stickstoff angesetzte Suspension von 200 mg 76 a und 30 mg 76b in 50 ml Äthanol und 20 mg Tetrabutylammoniumhydroxyd änderte bei 15-stündigem Erwärmen auf 45°C weder die Farbe, noch trat Lösung ein. In der gelben, über basisches Aluminiumoxyd III (Säule 2x10 cm) filtrierten Chloroformlösung der Suspension war dünnschichtchromatographisch an Kieselgel aus Chloroform nur 76a nachweisbar.

-1 g 76a, 0.1 g 76b und 2 g Triäthanolamin erwärmte man in 50 ml Äthanol unter Stickstoff 16 h auf 50°C, wobei sich das Chinon nur teilweise löste und die Farbe der Lösung kaum dunkler wurde. Der ungelöste Anteil bestand aus 510 mg reinem Ausgangsmaterial 76a. Bei der dickschichtchromatographischen Trennung des aus der Mutterlauge mit verd. Essigsäure gefällten, in Chloroform leicht löslichen Niederschlages (Kieselgel/Chloroform) wurde eine Vielzahl gelber Zonen getrennt; eine enthielt 120 mg 76a, das durch R_f-Wert und IR-Spektrum identifiziert wurde, die anderen wurden nicht untersucht.

-Eine Suspension von 500 mg 76a und 100 mg 76b in einer Lösung von 0.5 g Chinolin und 0.8 g Eisessig in 10 ml Äthanol erwärmte man 15 h auf 55°C. Nach dieser Zeit waren im Bodenkörper und in der unverändert braungelben Lösung chromatographisch (Kieselgel/Chloroform) keine Umsetzungsprodukte nachweisbar.

-Die Lösung von 500 mg 76a und 100 mg 76b in 30 ml Eisessig erhitzte man unter Stickstoff 8 h zum Sieden, wobei sich die erst gelbe Lösung dunkelgelb färbte und sich 12 mg eines schwarzen Niederschlages ausschieden. In der Lösung war chromatographisch (Kieselgel/Chloroform) kein Umsetzungsprodukt nachweisbar. Das dunkle Pulver löste sich dunkelbraun in konz. Schwefelsäure und o-Dichlorbenzol; im Chromatogramm lief nur eine graubraune schleppende Zone.

9.10;9′.10′-Tetramethyl-2.2′-bianthra-1.4;1′.4′-dichinon (78) : Eine unter Stickstoff angesetzte Suspension aus 1 g 76a und 0.1 g 76b in 50 ml Äthanol und 0.5 ml Piperidin erwärmte man 15 h auf 45°C, wobei sich die über dem Niederschlag stehende Lösung geringfügig dunkler färbte. Der von der Mutterlauge I getrennte ungelöste Anteil (590 mg) wurde in 5 ml Benzol suspendiert, das ungelöste 78 abgesaugt und mit 5 ml Chloroform nachgewaschen (Filtrat = Mutterlauge II). Die zurückbleibenden 12 mg gelben Niederschlages kristallisierte man aus siedendem o-Dichlorbenzol um, wobei man 8 mg (0.7 Proz.d.Th.) 9.10;9′.10′-Tetramethyl-2.2′-bianthra-2.2′-dichinon (78) in dünnen, gelben Nädelchen erhielt, die in Benzol und Chloroform fast unlöslich waren, Trifluoressigsäure nur schwach gelb anfärbten und sich in konz. Schwefelsäure stahlblau lösten. 78 fluoresziert, auf Kieselgel adsorbiert, orangerot, nicht dagegen in Lösung, färbt sich ab 300°C dunkel und schmilzt nicht bis 360°C.

$C_{32}H_{22}O_4$ (470.53) Mol.-Gew. gef.+) 470.15178

+) hochaufgelöstes Massenspektrum.

IR : 2898 m, 1661 s, 1616 w, 1510 m, 1379 s, 1337 s, 1229 s, 1121 m, 966 s, 755 s cm^{-1}.

Den Verdampfungsrückstand von Mutterlauge I löste man in Chloroform, und filtrierte unter Nachwaschen mit Chloroform über basisches Aluminiumoxyd IV (Säule 2×30 cm). Nach einem 30 mg 76a enthaltenden hellgelben Vorlauf folgte eine dunkelgelbe, 295 mg (24 Proz.d.Th.) 2-Piperidino-9.10-dimethyl-1.4-anthrachinon (80) enthaltende Hauptzone. Das in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln gut lösliche 80 schmolz nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 185°C.

$C_{21}H_{21}NO_2$ (319.39) Ber. C 78.98 H 6.64 N 4.39
Gef.+) C 78.89 H 6.62 N 4.42

+) 18 h im Hochvakuum bei 100°C getrocknet.

IR : 2910 m, 2840 w, 1666 s, 1587 s, 1234 s, 1110 s, 965 s, 754 s cm^{-1}.

NMR : (100 MHz, $CDCl_3$) 8.12 (2) m; 7.52 (2) m; 5.86 (1) s; 3.37 (4) m; 3.01 (3) s (CH_3); 2.78 (3) s (CH_3); 1.70 (6) m.

Mutterlauge II wurde dickschichtchromatographisch mit Chloroform an Kieselgel PF in zahlreiche gelbe Zonen getrennt, von denen eine der schneller laufenden 45 mg durch R_F-Wert und IR-Spektrum identifiziertes Ausgangschinon (76a) enthielt; die anderen wurden nicht untersucht.

Versuch zur Synthese von 9.10;9'.10'-Tetramethyl-2.2'-bianthra-1.4;1'.4'-dichinon (78) aus 2.2'-Bichinizarinyl (14): In eine aus 6 g Magnesium und 40 g Methyljodid hergestellte ätherische Grignard-Lösung trug man unter Rühren 2 g fein zerriebenes 2.2'Bichinizarinyl (14) ein, gab je 30 ml abs. Dioxan und Toluol zu, destillierte den überschüssigen Äther bis zu einer Innentemperatur von 100°C ab und ließ noch 5 h sieden. Die anschließend mit Eis und Salzsäure hydrolysierte Reaktionsmischung schüttelte man erschöpfend mit Chloroform aus. Den Verdampfungsrückstand dieses Extraktes und die aus der wäßrigen Phase abgesaugten nicht gelösten Anteile vereinigte man, und erhitzte beides mit 10 proz. methanolischer Salzsäure 10 min zum Sieden. Der Verdampfungsrückstand dieser Suspension hatte die Farbe von reinem 2.2'-Bichinizarinyl (14) und färbte Chloroform schwach rosa an. Im Chromatogramm war keine gelbe 78-Zone sichtbar (Chloroform/Kieselgel).

5.8-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (77a) : Je 0.1 g 5.8-Dihydroxy-1.4-anthrachinon (90), 3 g p-Toluolsulfonsäure-methylester, 5 g 1.2.3-Trichlorbenzol und 2 g Natriumcarbonat erhitzte man in einem weiten Reagenzglas zum Sieden, bis die erst violette Schmelze rotbraun geworden war. Die aus 10 Ansätzen beim Verdünnen mit 500 ml Petroläther ausgefallenen, anorganische Salze enthaltende Produkte extrahierte man mit Chloroform, filtrierte die rotorange Lösung über basisches Aluminiumoxyd III (Säule 2:30 cm) und trennte den Verdampfungsrückstand des Eluates dickschichtchro-

matographisch aus Chloroform. Der Inhaltsstoff der rotvioletten Hauptzone enthielt 820 mg (73 Proz.d.Th.) 77a, das nach HV-Sublimation (240°C) bei 287°C schmolz (Lit.[48] 287-288°C).

Dimerisierung von 5.8-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (77a) bei der 77a-Synthese aus 1.4.5.8-Tetramethoxy-9.10-anthrachinon (81) : 325 mg 81 wurden mit der gleichen Gewichtsmenge Natriumborhydrid in 50 ml Äthylenglykol bei Raumtemperatur bis zur Entfärbung gerührt. Den auf Zugabe von 100 ml Wasser ausgefallenen gelblichen Niederschlag saugte man ab, suspendierte ihn nach dem Auswaschen mit Wasser in 20 ml Methanol und erhitzte mit 2 ml konz. Salzsäure 5 min zum Sieden, wobei eine rote Lösung mit Bodenkörper entstand. Das zur Trockene eingedampfte Reaktionsgemisch nahm man in Chloroform auf und filtrierte die Lösung ungeachtet der ungelösten Anteile über Aluminiumoxyd (basisch, Aktivität IV, Säule 2×5 cm) unter Nachwaschen mit Chloroform, bis alle roten Fraktionen eluiert waren. Das beim Eindampfen der Lösung erhaltene Rohprodukt trennte man dickschichtchromatographisch aus Chloroform nach, wobei in der Reihenfolge fallender R_F-Werte folgende Zonen getrennt wurden:

Zone 1 : gelblich, blau fluoreszierend; 26 mg 1.4.5.8- Tetramethoxy-anthracen (89).

UV : (Chloroform) λ_{max} 265, 368, 392, 414 nm.

NMR : (100 MHz, $CDCl_3$) 9.01 (2) s; 6.60 (4) s; 4.00 (12) s.

Zone 2: rotviolett, enthielt 2 mg unverändertes, durch das IR-Spektrum identifiziertes 77a.

Zone 3 : tief rotviolett; enthielt 31 mg 5.8;5'.8'-Tetramethoxy-2.2'-bianthra-1.4;1'.4'-dichinon (88). 88 löst sich in Chloroform leicht mit orangeroter Farbe, wird mit konz. Schwefelsäure gelbgrün, von der Oberfläche der Lösung her langsam blau und schmilzt bei 295°C (aus Dioxan umkristallisiert).

$C_{32}H_{22}O_8$ (534.53) Gef.+) Mol.-Gew. 534.13144

+) hochaufgelöstes Massenspektrum.

IR : sehr bandenreiches Spektrum; 1680 s, 1645 s, 1608 s, 1468 s, 1290 s, 1264 s, 1068 s, 1022 s, 853 m, 825 m, 734 w, 707 w cm^{-1}.

NMR : (100 MHz, $CDCl_3$) 8.99 (2) s; 8.92 (2) s; 6.82 (4) s; 6.20 (2) s; 3.95 (12) s.

Zone 4 : violett; 2.5 mg nicht untersuchter Inhaltsstoff; kein cyclo-Tri-5.8-dimethoxy-1.4-anthrachinon (58).

Start : enthielt unverändertes Ausgangsmaterial 81.

Reaktion von 77a in Pyridin : 100 mg 77a und 30 mg Hydrochinon 77b gingen unter Stickstoff in 30 ml Pyridin schnell orangerot in Lösung. Nach 10 min/20°C hatten sich 79 mg rotbrauner Nadeln abgeschieden, die nach Löslichkeit in Chloroform und Pyridin, R_F-Wert (Kieselgel, Chloroform) und Farbe in konz. Schwefelsäure (olivgrün, von oben her langsam blau, dann rot werdend) aus unverändertem 77a be-

standen. Im Chromatogramm der Mutterlauge konnte neben 77a und 77b nur eine sehr schmale graugrüne, langsamer als 77a laufende Zone nachgewiesen werden; am Start blieb braune Substanz.

5.8;5'.8'-Tetramethoxy-2.2'-bianthra-1.4;1'.4'-dichinon (88) : Eine unter Stickstoff angesetzte Suspension aus 100 mg 77a und 30 mg 77b in 30 ml Äthanol und 1 g Triäthanolamin erwärmte man 15 h auf 45°C, wobei nur eine geringe Farbvertiefung eintrat. Der ungelöste Anteil (95 mg) bestand aus chromatographisch reinem Ausgangsmaterial 77a. Aus der 5 min unter Luftzutritt geschüttelten Lösung fällte verdünnte Salzsäure einen braunen Niederschlag, der dünnschichtchromatographisch an Kieselgel aus Chloroform getrennt wurde. Man erhielt 5 orangerote Zonen, von denen eine 18 mg 77a enthielt, eine zweite, langsam laufende 6.5 mg (38 Proz.d.Th., bezogen auf umgesetztes 77a+77b) Dimeres 88, das in R_F-Wert und IR-Spektrum mit dem früher isolierten 88 übereinstimmte.

cyclo-Tri-5.8-dimethoxy-1.4-anthrachinon (58) : Eine unter Stickstoff angesetzte Suspension von 250 mg 77a und 100 mg 77b in 30 ml Äthanol und 5 Tropfen Piperidin hielt man 15 h auf 45°C, wobei der in der orangeroten Lösung suspendierte, erst rotbraune ungelöste Anteil schwarz wurde. Das abgesaugte, nach dem Waschen mit Methanol und Chloroform blauviolett gewordene Produkt (150 mg) löste man in 20 ml siedendem m-Kresol, von dem die in der Kälte ausgefallenen violetten mikrokristallinen Nadeln durch

Zentrifugation getrennt wurden. Aus dem mit Benzol gewaschenen Produkt erhielt man bei erneuter Kristallisation aus Kresol 35 mg (28 Proz.d.Th.) reines 58. 58 löst sich mit violetter Farbe gut in siedendem m-Kresol, schwer in o-Dichlorbenzol, und färbt Trifluoressigsäure nur schwach graublau an; konz. Schwefelsäure löst dunkelbraun. 58 schmilzt nicht bis 360°C und läßt sich im Hochvakuum nicht unzersetzt sublimieren.

$C_{48}H_{30}O_{12}$ (798.76) Ber. C 72.18 H 3.78
Gef.+) C 72.19 H 3.92
Mol.-Gew.++) 798.17369

+) 15 h im Hochvakuum bei 130° getrocknet.

++) hochaufgelöstes Massenspektrum.

IR : 2898 w; 2897 w; 1686 s, 1672 s (CO-Doppelpeak); 1616 s; 1587 m; 1471 s; 1385 s; 1266 s; 1227 s; 1190 s;1087 s; 1005 s; 964 m; 806 m; 716 m; 699 w cm^{-1}.

2-Piperidino-5.8-dimethoxy-1.4-anthrachinon (91) : Der Verdampfungsrückstand der bei der oben beschriebenen cyclotrimerisierung von 77a erhaltenen piperidinhaltigen Mutterlauge gab bei der dickschichtchromatographischen Trennung an Kieselgel aus Chloroform neben vier sehr schwachen graublauen Zonen zwei rotbraune Hauptzonen, von denen die schneller laufende 65 mg nicht umgesetztes 77a enthielt; aus der zweiten wurden 90 mg 91 eluiert, das sich in Chloroform sehr leicht mit orangeroter Farbe und roter Fluoreszenz löst und an Kieselgel adsorbiert durch Salzsäure-

pfe violett wird. 91 schmolz nach Hochvakuumsublimation (180°C) bei 208°C.

$C_{21}H_{21}NO_4$ (351.38) Gef.+) Mol.-Gew. 351

+) massenspektroskopisch bestimmt.

IR : 2907 m, 2817 w, 1669 s, 1634 m, 1613 s, 1563 s, 1471 s, 1292 s, 1129 s, 813 s, 801 s, 738 m cm^{-1}; sehr bandenreiches Spektrum.

NMR : (100 MHz, $CDCl_3$) 8.84 (2) (d, J = 1 Hz); 6.78 (2) s; 6.11 (1) s; 3.96 (6) s; 3.52 (4) m; 1.72 (6) m.

5.8;5'.8'-Tetramethoxy-2.2'-binaphtho-1.4;1'.4'-dichinon (94) : 1 g Naphthazarin-dimethyläther (92a) und 0.1 g 1.4-Dihydroxy-5.8-dimethoxy-naphthalin (92b) in 50 ml Pyridin ließ man 3 d unter Stickstoff bei Raumtemperatur stehen und verdampfte die Lösung anschließend zur Trockene. Beim Chromatographieren des in Chloroform gelösten Rückstandes an basischem Aluminiumoxyd IV erhielt man nach der orangeroten Zone mit nicht umgesetztem 92a (0.88 g) eine rostbraune Zone, deren gelbes Eluat beim Eindampfen 14 mg (12 Proz.d.Th., bezogen auf umgesetztes 92a) 5.8; 5'.8'-Tetramethoxy-2.2'binaphtho-1.4;1'.4'-dichinon (94) hinterließ. 94 schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Dioxan bei 239°C, ist karminrot gefärbt und gibt gelbe, auf Kieselgel rot aufziehende Lösungen. Das in Benzol und Chloroform gut lösliche 94 wird mit konz. Schwefelsäure dunkelblau, nach 10 min beständig grün.

$C_{24}H_{18}O_8$ (434.40) Mol.-Gew. gef.+) 434.10014

+) hochaufgelöstes Massenspektrum.

IR : 2910 w, 2830 w, 1652 s, 1580 m, 1560 m, 1475 m, 1272 s, 1200 s, 1022 m, 970 m, 904 m, 820 m cm^{-1}.

NMR : (100 MHz, $CDCl_3$) 7.32 (4) s; 6.88 (2) s; 3.97 (6) s; 3.93 (3) s.

Die Reaktion wie oben, jedoch 15 h bei 40°C, ergab 94 nur in Spuren; 0.71 g 92a wurden zurückgewonnen, die restliche Substanz wurde erst mit Chloroform/Methanol (95:5) vom Aluminiumoxyd eluiert und bestand aus einem Gemisch aus mindestens 7 Komponenten.

Reaktion von 92a/92b in Äthanol/Triäthanolamin : In einer unter Stickstoff angesetzten Mischung aus 0.5 g 92a und 0.1 g 92 b in 30 ml Äthanol und 0.5 ml Triäthanolamin, die 15 h bei 20°C oder 15 h bei 45°C aufbewahrt wurde, konnten chromatographisch zwei langsamer als 92a laufende rotbraune Zonen nachgewiesen werden; diese enthielten Inhaltsstoffe in Mengen unter 1 mg und wurden nicht weiter untersucht.

2-Piperidino-5.8-dimethoxy-1.4-naphthochinon (93) : Eine unter Stickstoff angesetzte Suspension aus 0.5 g 92a und 0.1 g 92b in 30 ml Äthanol und 0.5 ml Piperidin hielt man 15 h bei 20°C, dampfte die nur noch wenig Bodenkörper enthaltende dunkelgelbe Lösung zur Trockene ein und filtrierte die Chloroformlösung des Rückstandes über basisches Aluminiumoxyd III (Säule 2x20 cm), wobei auf der Säule eine mit Chloroform nicht eluierbare, nicht untersuchte rotbraune Zone blieb. Das Eluat gab bei der dünnschichtchromatographischen Trennung neben wenig, an den R_F-Werten in Chloroform und Benzol erkanntem 92a nur [illegible]

dino-5.8-dimethoxy-1.4-naphthochinon (93), das aus Methanol in rotbraunen, bei 183°C schmelzenden, Kristallmethanol enthaltenden Nadeln fällt.

3 $C_{17}H_{19}NO_4 \cdot 2\ CH_3OH$	Ber.	C 65.75	H 6.77	N 4.34
(968.13)	Gef.+)	C 65.56	H 6.45	N 4.32

+) 10 h im Hochvakuum bei 70°C getrocknet.

IR : 3450 m, 2910 m, 2850 w, 1670 s, 1632 s, 1586 s, 1408 m, 1276 s, 1223 s, 1198 s, 985 s, 818 m cm^{-1}.

NMR : (100 MHz, $CDCl_3$) 7.18 (1) s; 7.15 (1) s; 5.76 (1) (s 3-H); 3.90 (6) (s, OCH_3); 3.45 (2)(s, $\underline{CH_3}OH$); 3.35 (4) (m, CH_2-N-); 1.67 (6) (m, CH_2); 2.44 (s, $CH_3\underline{OH}$).

Reaktion von 92a/92b in Äthanol/Tetrabutyl-ammoniumhydroxyd : Eine unter Stickstoff angesetzte, schnell dunkler gewordene Lösung aus 0.5 g 92a und 0.1 g 92b in 30 ml Äthanol und 20 mg Tetrabutyl-ammoniumhydroxyd hielt man 15 h auf 45°C. Bei Filtration der Chloroformlösung des Verdampfungsrückstandes über basisches Aluminiumoxyd III (Säule 2x25 cm) gingen 400 mg unverändertes 92a ins Eluat. Aus der schwarz gefärbten Säule eluierte Chloroform/Methanol (9:1) dunkle Produkte, die sich dünnschichtchromatographisch in eine Vielzahl roter und blauer Zonen auftrennen ließen.

Reaktion von 92a/92b in Pyridin/Triäthanolamin : Eine orangerote Lösung von 0.5 g 92a und 0.1 g 92b in 20 ml Pyridin/Triäthanolamin (4:1) schüttelte man 10 min anaerob, dann

5 min aerob, und verdünnte mit 100 ml 2 n Salzsäure. Im ausgefallenen Niederschlag konnten neben unverändertem 92a nur Spuren des Dimeren 94 chromatographisch (Kieselgel/Chloroform) nachgewiesen werden; die 94-Menge wurde auch bei Reaktionszeiten von 15 h nicht größer.

2.2'-Binaphthazarinyl (8) : Eine erst gelbe Lösung von 2 mg 94 und 100 mg Aluminiumtrichlorid in 20 ml alkoholfreiem Chloroform hatte sich nach 15 h/20°C entfärbt, wobei ein blauer Niederschlag entstanden war. Man hydrolysierte mit 10 ml Wasser, gab 1 ml konz. Salzsäure zu und erhitzte die von der farblosen Chloroformschicht abgetrennte schwach rotviolette wäßrige Phase 5 min auf 80°C. Die hierbei ausgefallene rötliche Trübung extrahierte man mit Chloroform und trennte den Extrakt dünnschichtchromatographisch an Kieselgel aus Chloroform/Methanol (95:1). Die langsam laufende blaurote Hauptzone enthielt 0.6 mg durch R_F-Wert und IR-Spektrum identifiziertes 8.

Umsetzung von 5-Methyl-1.4-naphthochinon (100) mit Piperidin : 2 g 100 und 0.5 g seines Hydrochinons 101 gaben in 50 ml Äthanol eine durch Chinhydronbildung hellbraune Lösung, die nach Zusatz von 0.5 ml Piperidin unter Stickstoff schnell dunkelbraun wurde. Nach wenigen min schied sich ein weißer, flockiger Niederschlag ab, nach 3 h (45°C) folgten dunkle, an der Glaswand haftende Kristalle. Nach 5 h saugte man unter Nachwaschen mit Chloroform ab, wobei 160 mg eines unlöslichen rotbraunen, amorphen Rückstandes blieben, der nicht untersucht wurde.

Chloroform trennte den Verdampfungsrückstand der Mutterlauge in 2 leuchtend orangerote Zonen (je 0.8 g Inhaltsstoff, 27 Proz.d.Th.), die 2-Piperidino-5-methyl-1.4-naphthochinon (104) und 3-Piperidino-5-methyl-1.4-naphthochinon (105) enthielten. Am Start blieb wenig braune, nicht untersuchte Substanz; 100 war nicht mehr nachweisbar. Inhaltsstoff 104 oder 105 der Zone mit dem größeren R_F-Wert : Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Methanol; aus Methanol/Wasser fällt zunächst eine ölige Trübung, die sich schnell in rotgelbe, watteartig verfilzte, nach Hochvakuumsublimation (190°C) bei 84°C schmelzende Nadeln umwandelt.

$C_{16}H_{17}NO_2$ (255.32) Ber. C 75.27 H 6.71 N 5.49
Gef.[+)] C 75.47 H 6.56 N 5.46

[+)] Im Hochvakuum bei 190°C sublimiert.

IR : 2898 m, 2825 w, 1667 s, 1639 s, 1595 s, 1328 s, 1235 s, 985 s, 778 s, 750 s cm^{-1}.

NMR : (100 MHz, $CDCl_3$) 7.8 (1) m; 7.35 (2) m; 5.86 (1) s; 3.37 (4) m; 2.68 (3) s; 1.65 (6) m.

Inhaltsstoff 105 oder 104 der Zone mit dem kleineren R_F-Wert : Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Methanol; aus Methanol/Wasser derbe, bei 135°C schmelzende rotbraune Nadeln.

$C_{16}H_{17}NO_2$ (255.32) Ber. C 75.27 H 6.71 N 5.49
Gef.[+)] C 75.13 H 6.82 N 5.55

[+)] 15 h im Hochvakuum bei 80°C getrocknet.

IR : 2898 m, 2825 w, 1669 s, 1626 s, 1575 s, 1447 m, 1337 s, 1220 s, 1124 s, 976 s, 823 m, 806 s, 734 s cm^{-1}.

NMR : (100 MHz, $CDCl_3$) 7.93 (d, J = 1 Hz), 7.86 (d, J = 1 Hz)(zusammen 1); 7.4 (2) m; 5.88 (1) s; 3.38 (4) m; 2.61 (3) s; 1.68 (6) m.

cyclo-Trimerisierung von 100 in Äthanol/Triäthanolamin :

2 g 100 und 250 mg 101 erwärmte man mit 50 ml Äthanol und 2 g Triäthanolamin unter Stickstoff 15 h auf 45°C, wobei sich die erst gelbe Lösung langsam dunkelbraun färbte und ein schwarzer Niederschlag ausfiel, der nach dem Waschen mit Chloroform und Umkristallisieren aus o-Dichlorbenzol 335 mg (33 Proz.d.Th.) cyclo-Tri-5-methyl-1.4-naphthochinon (106) ergab. 106 kristallisiert in zitronengelben Prismen, die in Chloroform sehr schwer löslich sind, sich in konz. Schwefelsäure orangerot lösen und nicht bis 360°C schmelzen.

$C_{33}H_{18}O_6$ (510.51) Ber. C 77.64 H 3.55
Gef.+) C 77.66 H 3.59

+) 15 h im Hochvakuum bei 130°C getrocknet.

IR : 2898 w, 1686 s, 1672 s, 1592 m, 1399 s, 1112 s, 983 s, 787 s, 703 s cm^{-1}.

5 proz. Essigsäure fällte aus der eingeengten äthanolischen Mutterlauge einen rotbraunen, sehr leicht in Benzol löslichen Niederschlag; aus dem an Kieselgel adsorbierten Produkt eluierte Chloroform nur eine schwache violette und eine rosa Zone, kein 100. Die Hauptmenge blieb im rotbrau-

nen Start, der nicht weiter untersucht wurde.

cyclo-Trimerisierung von 100 in Pyridin : Aus einer unter Stickstoff angesetzten Lösung von 1 g 100 und 0.2 g 101 in 50 ml Pyridin hatten sich nach 7 d/ 20°C 60 mg durch das IR-Spektrum identifiziertes 106 ausgeschieden. Der Verdampfungsrückstand der rotbraunen Mutterlauge löste sich zunächst gut in Chloroform; nach 2 h war aus der Chloroformlösung jedoch ein blaugrauer flockiger Niederschlag ausgefallen, der Chloroform nicht mehr anfärbte. 100 oder andere gelb lösliche Verbindungen waren in der Mutterlauge nicht mehr enthalten.

Aus einer Lösung von 1 g 100 in 25 ml Pyridin und 25 ml Äthanol ohne Hydrochinonzusatz hatten sich nach 9 d/20°C 125 mg 106 ausgeschieden. Der Verdampfungsrückstand der Mutterlauge wurde nach Filtration seiner Chloroformlösung über basisches Aluminiumoxyd III (Säule 2×20 cm) an Kieselgel PF aus Chloroform/Aceton (98:2) getrennt, wobei außer geringen Mengen 106 400 mg 100 zurückgewonnen wurden. Eine dritte, schmale blaue Zone mit kleinerem R_F-Wert als 100 und 106 wurde nicht untersucht.

Reaktion von 100/101 in Äthanol/Triäthylamin : Eine unter Stickstoff angesetzte Lösung von 300 mg 100 und 100 mg 101 in 30 ml Äthanol und 1 ml Triäthylamin war zunächst gelb und wurde bei zehnstündigem Erwärmen auf 45°C grüngelb, dann beim Schütteln an der Luft rotorange. Im Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel/Chloroform) waren unter einer schwachen violetten mehrere dünne rotbraune Zonen

sichtbar; die Hauptmenge blieb im rotbraunen Start.

Reaktion von 100/101 mit äthanolischem Kaliumhydroxyd : Äthanolisches Kaliumhydroxyd zersetzte 100/101-Mischungen (5:1) innerhalb von Minuten unter Abscheidung eines weißen, flockigen Niederschlages, der sich nicht in Chloroform löste. Im Chromatogramm (Kieselgel/Chloroform) der Mutterlauge war neben wenig Ausgangsmaterial 100 nur eine schwache blaue Zone sichtbar; am Start blieb wenig hellbraune Substanz.

Reaktion von 100/101 in Äthanol/Tetrabutylammoniumhydroxyd: 1 g 100 und 200 mg 101 in 30 ml Äthanol versetzte man unter Stickstoff mit 50 mg Tetrabutyl-ammoniumhydroxyd, wobei sofort eine braune Lösung entstand, aus der sich nach einigen min eine helle, flockige Trübung absetzte. Der Verdampfungsrückstand der 2 d bei 20°C aufbewahrten Lösung wurde beim Behandeln mit Silberoxyd in Chloroform dunkelblau. Das Oxydationsgemisch trennte sich auf Kieselgel mit Benzol/Cyclohexan (8:2) in drei sich teilweise überlappende, mit größerem R_F-Wert als nicht umgesetztes 100 laufende, dunkelblaue Zonen, deren Inhaltsstoffe aus dem gleichen Fließmittel an Dünnschichtfolie nachgereinigt wurden; sie zersetzen sich auf der Platte innerhalb von Stunden unter Bildung rotbrauner, langsamer laufender Produkte, und geben in heißem Xylol unter Zersetzung braungelbe Lösungen.

Zone 1, größter R_F-Wert : blauviolett, schmal; 2 mg Inhaltsstoff, violettes Eluat.

IR : 2900 m, 1630 m, 1612 m, 1580 s, 1269 s, 810 m, 783 m, 746 m, 693 m cm^{-1}.

UV : (Chloroform) λ_{max} (nm) 248, 275 sh, 305 sh, 600.

Zone 2, mittlerer R_F-Wert : blauviolett, breit; 15 mg Dimethyl-4.4'-diäthoxy-2.2'-binaphthyl-1.1'-dichinon (110 oder 108, 109); 110 ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich und in Substanz tief violett.

$C_{26}H_{24}O_4$ (400.48) Gef.+) 400

+) Massenspektrum

IR : 2900 m, 1624 s, 1610 s, 1596 s, 1578 s, 1562 s, 1470 s, 1272 s, 1135 s, 1065 s, 788 m, 763 m, 754 m, 701 m cm^{-1}.

UV : (Chloroform) λ_{max} (nm) 242 , 280 , 323 , 634 .

Siehe Abbild. 18 S.74.

Zone 3, kleinster R_F-Wert : dunkelblau, schmal; 2.5 mg blauer Inhaltsstoff, blaues Eluat.

IR : 2920 s, 2857 m, 1738 w, 1600 s, 1560 m, 1276 s, 1130 m, 902 w, 768 m cm^{-1}.

UV : (Chloroform) λ_{max} (nm) 243 , 270 , 332 , 665 .

cyclo-Trimerisierung von 100 in Nitrobenzol mit Pyridin/Eisessig : 1.2 g 100 erhitzte man in einer Mischung aus 30 ml Nitrobenzol, 5 ml Eisessig und 2 ml Pyridin 5 h unter Rückfluß, wobei die erst gelbe Lösung rotbraun wurde; ein Niederschlag fiel nicht aus. Nach anschließendem zweitägigen Stehen an der Luft hatten sich aus der erst klaren Lösung 80 mg gelbes cyclo-Tri-5-methyl-1.4-naphtho-

chinon (106) abgeschieden.

Die mit 100 ml Benzol verdünnte Mutterlauge wurde unter Nachwaschen mit Benzol über grobes Kieselgel filtriert, wobei nach dem Nitrobenzol 400 mg Ausgangsmaterial 100 eluiert wurden. Chloroform trennte anschließend eine Vielzahl roter, rotbrauner und drei blaue Zonen, deren vereinigter Verdampfungsrückstand 320 mg wog und in Chloroform sehr leicht löslich war. Auf der Säule blieb eine braune Zone, die auch mit Chloroform/Methanol (99:1) nicht eluiert werden konnte.

cyclo-Tri-juglon (113) : 2 g Juglon (102) und 200 mg 1.4.5-Trihydroxy-naphthalin (103) erhitzte man unter Stickstoff in 50 ml Eisessig 5 h zum Sieden, wobei sich die erst gelbe Lösung langsam dunkel gelbgrün färbte, und ein dunkelbrauner Niederschlag ausfiel. In die abgekühlte Lösung leitete man 2 h Sauerstoff ein, verdampfte sie samt Niederschlag zur Trockene und extrahierte den Rückstand im Kreisprozeß erschöpfend mit Chloroform; ein Teil ging gelb in Lösung, 900 mg blieben in der Hülse zurück. Dieser Anteil färbte Chloroform nicht mehr an, löste sich in wäßrigem Natriumhydroxyd tief violett, in konz. Schwefelsäure schwarz.

Den Chloroformextrakt chromatographierte man zusammen mit dem ausgefallenen Niederschlag an grobem Kieselgel aus Chloroform (Säule 3x40 cm), wobei nach gelbem, nicht umgesetztem 102 (500 mg) eine rostrote Zone folgte, deren dunkelgelbes Eluat 460 mg Verdampfungsrückstand gab. Aus

der heißen Dioxanlösung dieses Rückstandes kristallisierten bei Zugabe von wenig Benzol 410 mg (49 Proz.d.Th.) cyclo-Tri-juglon (113) in kleinen gelben Prismen. 113 schmilzt nicht bis 360°C und läßt sich im Hochvakuum bei 350°C unzersetzt sublimieren. Konz. Schwefelsäure löst weinrot, wäßriges Natriumhydroxyd löst rotviolett; in konzentrierter Lösung fällt das blaurote Natriumsalz aus.

$C_{30}H_{12}O_9$ (516.40) Ber. C 69.77 H 2.34
Gef.+) C 69.93 H 2.46
Mol.-Gew.++) 516.04811

+) 12 h im Hochvakuum bei 130°C getrocknet.

++) hochaufgelöstes Massenspektrum.

IR : 3370 m (breit), 1671 s, 1640 s, 1600 m, 1575 m, 1450 s, 1292 s, 1259 s, 1162 s, 834 m cm^{-1}.

Di-juglon (114) : Die Lösung von 500 mg Juglon (102) und 100 mg 1.4.5-Trihydroxy-naphthalin (103) in 30 ml Pyridin ließ man 1 h bei 20°C stehen, schüttelte anschließend 5 min an der Luft und verdampfte zur Trockene. Den schwarzen, mit 15 ml Chloroform ausgewaschenen Rückstand (410 mg) extrahierte man im Kreisprozeß mit Chloroform, bis dieses farblos ablief. Ungelöst blieb ein in Methanol und Chloroform unlöslicher schwarzer Rückstand, der sich in wäßrigem Natriumhydroxyd braun löste und nicht weiter untersucht wurde.

Den gelben Chloroformextrakt gab man samt Bodenkörper auf groben Kieselgel (Säule 7:40 cm) und chromatographier-

te mit Chloroform/Methanol (99:1), wobei eine breite, gelbbraune Zone ins Eluat gelangte, deren Verdampfungsrückstand (130 mg) an Kieselgel PF aus Chloroform getrennt wurde. Man erhielt zwei gelbe, sich oberflächlich violett färbende Zonen, von denen die schneller laufende 16 mg 102 enthielt, die langsamere 34 mg (6 Proz.d.Th.) aus Dioxan in kleinen gelben Nadeln kristallisierendes Di-juglon (114) ergab. 114 schmilzt nicht bis 360°C, löst sich schwer in Chloroform, gut in heißem Dioxan, und wird mit konz. Schwefelsäure dunkel violett, später blau; wäßriges Natriumhydroxyd löst rotviolett.
An Kieselgel adsorbiert zeigt 114 einen reversiblen thermochromen Farbwechsel von gelb nach blaßviolett.

Aus einem analogen Ansatz, der jedoch nur 30 min reagierte, konnten nur 75 mg chloroformlöslicher Anteile extrahiert werden; nach 5 h Reaktionszeit waren die Umsetzungsprodukte in Chloroform völlig unlöslich.

$C_{20}H_{10}O_6$ (346.28) Ber. C 69.37 H 2.91
Gef.+) C 69.25 H 2.87
Mol.-Gew.++) 346.04772

+) 10 h im Hochvakuum bei 130°C getrocknet.

++) hochaufgelöstes Massenspektrum.

IR : 3380 s, 1664 s, 1626 s, 1575 s, 1452 s, 1160 s, 1075 s, 832 s cm^{-1}.

Triacetoxy-cyclo-tri-juglon (115) : 35 mg cyclo-Tri-juglon (113) erwärmte man in 30 ml Acetanhydrid und 2 Tropfen

Perchlorsäure 2 h auf 50°C, wobei 113 schnell in Lösung ging. Die beim Hydrolysieren mit Wasser ausgefallenen braungelben Flocken wurden mit Methanol und einigen Tropfen Benzol gewaschen, das ungelöste blaßgelbe Pulver aus Dioxan/Methanol umkristallisiert, wobei man 20 mg 115 in blaßgelben Prismen erhielt. 115 löst sich schwer in Chloroform, besser in heißem Dioxan und zersetzt sich ab 230°C unter Schwarzfärbung.

$C_{36}H_{18}O_{12}$ (642.54) Ber. C 67.29 H 2.82 CH_3CO 20.09
Gef.+) C 67.30 H 2.85 CH_3CO 19.6

+) 8 h im Hochvakuum bei 80°C getrocknet.

IR : 2900 w, 2820 w, 1776 s, 1690 s, 1679 s, 1598 s, 1399 m, 1367 s, 1315 s, 1272 s, 1255 s, 1190 s (breit) cm^{-1}.

NMR : (100 MHz, $CDCl_3$) 8.05 (d, J = 5 Hz); 7.76 (t, J = 4.5 Hz); 7.45 (d, J = 4 Hz); 2.46 s; 2.42 s. Die Intensitäten der Signale konnten wegen zu geringer Löslichkeit von 115 nicht integriert werden; Intensitätsverhältnis der beiden Singuletts etwa 2:1.

8-Chlor-5-hydroxy-7-methyl-1.4-naphthochinon (116): In eine 180°C heiße Schmelze aus 800 g wasserfreiem Aluminiumtrichlorid und 160 g Natriumchlorid trug man unter Rühren schnell ein Gemisch aus 40 g 2-Chlor-5-hydroxytoluol und 80 g Maleinsäureanhydrid ein, hielt noch 3 min bei 180 - 200°C und hydrolysierte nach dem Abkühlen auf 120°C durch Eingießen in eine Mischung aus Eis und konz.

Salzsäure. Das nach 3 h abgesaugte und gründlich mit Wasser gewaschene Produkt extrahierte man im Kreisprozeß mit Chloroform und chromatographierte den Extrakt an grobem Kieselgel (Säule 4×40 cm für 20 g Rohprodukt) aus Chloroform, wobei 116 nach einem geringen gelben Vorlauf chromatographisch rein mit dem Schmelzpunkt 159°C eluiert wurde. Ausbeute 12 g (Lit.[61] 14.5 g vom Schmp. 159°C).

1.4.5-Triacetoxy-7-methyl-8-chlor-naphthalin (117) : Eine Lösung von 17 g 5-Hydroxy-7-methyl-8-chlor-1.4-naphthochinon (116) in 50 ml Acetanhydrid und 80 ml Pyridin erwärmte man unter Schütteln mit 10 g Zinkstaub, der portionsweise zugegeben wurde, auf 50°C. Die erst orangerote Lösung wurde schnell gelb und fluoreszierte blau. Das beim Eingießen in Wasser ausgefallene und mit wenig kaltem Methanol gewaschene Produkt (24.5 g, 90 Proz.d.Th.) wurde ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet. Eine aus Äthanol/Wasser umkristallisierte Probe schmolz bei 161°C (Lit.[61] 163°C).

1.4.5-Triacetoxy-7-methyl-naphthalin (118) : Eine Suspension von 22 g 117, 10 g gefälltem Calciumcarbonat und 0.3 g Palladium/Aktivkohle (10 Proz. Palladium) in 500 ml Methanol schüttelte man bei 1 at/ 20°C unter Wasserstoff. Nach je 10 h wurden 200 mg neuer Katalysator zugegeben und der Wasserstoff erneuert, bis nach 4 d die Absorption beendet war. Aus der vom Katalysator und Calciumoxyd abgesaugten Lösung fällte Wasser 18 g (91 Proz. d.Th.) 118, das nach Umkristallisation bei 174°C (Lit.[61])

175.5°C) schmolz.

5-Hydroxy-7-methyl-1.4-naphthochinon (120) : 15 g 118 löste man unter Stickstoff in der eben notwendigen Menge Methanol und gab das gleiche Volumen Wasser zu, wobei 118 feinkristallin ausfiel. Auf Zusatz von 2 g Natriumdithionit und 100 ml wäßrigem 2n Natriumhydroxyd ging das Acetat dunkelgelb in Lösung. Die noch 3 min zum Sieden erhitzte Lösung säuerte man nach dem Abkühlen mit verdünnter Salzsäure an und oxydierte das ausgefallene rohe 119 durch Eingießen einer Lösung von 50 g Eisen-III-chlorid in 300 ml Wasser und 20 ml konz. Salzsäure. Das ausgefallene 120 trennte man nach dem Trocknen an Kieselgel PF dickschichtchromatographisch aus Benzol/Chloroform (3:2) von langsamer laufenden Verunreinigungen ab, wobei man 6.5 g (72 Proz.d.Th.) 120 erhielt, das nach Hochvakuumsublimation bei 125°C schmolz (Lit.[61] 125.5 - 126.5°C).

Die Chinone 116 und 120 haben an Kieselgel in Chloroform oder Benzol/Chloroform (3:2) den gleichen R_F-Wert; adsorbiertes 120 fluoresziert im UV orange, 116 nicht.

NMR : (100 MHz, $CDCl_3$) 13.82 (1) (s, OH, mit D_2O verschwindend); 7.37 (1) (d, J = 1 Hz); 7.03 (1) (d, J = 1 Hz); 6.90 (2) s; 2.42 (3) (s, CH_3).

cyclo-Trimerisierung von 7-Methyl-juglon (120) in Eisessig: Ein unter Stickstoff angesetztes Gemisch aus 500 mg 120 und 100 mg 1.4.5-Trihydroxy-7-methyl-naphthalin (119) in 50 ml Eisessig, das durch Chinhydronbildung braungelb geworden war, erhitzte man 5 h unter Stickstoff zum Sieden,

wobei sich unter weiterer Farbvertiefung gelbe Kristalle ausschieden. Das nach dem Abkühlen abgesaugte Produkt (205 mg) wurde dickschichtchromatographisch an Kieselgel aus Chloroform/Methanol (98:2) von schwarzen, nicht laufenden Verunreinigungen getrennt und aus Tetrachloräthan unter Zugabe von Methanol umkristallisiert. Man erhielt 160 mg gelbes, in Prismen kristallisiertes Xylospyrin (19b) (80 Proz.d.Th., bezogen auf umgesetztes 120), das sich in konz. Schwefelsäure kirschrot löste, mit wäßrigem Natriumhydroxyd ein blauviolettes, in Wasser schwer mit rotvioletter Farbe lösliches Salz gab, und nicht bis 360°C schmolz.

$C_{33}H_{18}O_9$ (558.51) Ber. C 70.97 H 3.25
Gef.+) C 70.95 H 3.21
Mol.-Gew.++) 558.09509

+) 15 h im Hochvakuum bei 120°C getrocknet.

++) hochaufgelöstes Massenspektrum

IR : 1675 s, 1637 s, 1250 s, 1126 m, 1100 m cm^{-1}.
Lit.[20] 1665, 1630 cm^{-1}.

UV : (Dioxan) λ_{max} (nm) 273 (ε = 31000); 299 (33000); 423 (14500).
Lit.[20] (Dioxan) 228 (63100); 276 (34700); 299 (34200); 421 (12300).

Beim Behandeln des Verdampfungsrückstandes der Essigsäuremutterlauge blieben 280 mg eines schwarzen Pulvers ungelöst. Bei der dickschichtchromatographischen Trennung des Extraktes (Kieselgel PF/Chloroform) erhielt man aus der

schnell laufenden gelben Zone 40 mg durch das IR-Spektrum identifizierte 120 zurück; die gelbe, langsamer laufende Zone enthielt 25 mg 19b.

Reaktion von 120 in Pyridin : Eine unter Stickstoff angesetzte gelbe, schnell dunkler werdende Lösung von 500 mg 120 und 100 mg 119 in 30 ml Äthanol und 20 ml Pyridin hielt man 20 min bei 20°C, schüttelte die tief dunkelbraun gewordene Lösung 2 min unter Luftzutritt und verdampfte sie bei 50°C zur Trockene, zuletzt im Ölpumpenvakuum. Die Suspension des Rückstandes in Chloroform, die laut Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel/Chloroform) kein 120 mehr enthielt, gab man auf eine 2×25 cm-Kieselgelsäule und eluierte alle gelb löslichen Anteile mit Chloroform, bis dieses farblos ablief; die auf der Säule bleibende schwarze Substanz wurde nicht untersucht. Den Verdampfungsrückstand der Lösung trennte man dickschichtchromatographisch an Kieselgel PF aus Chloroform/Methanol (98:2). Aus der schnell laufenden Hauptzone erhielt man 190 mg Inhaltsstoff, der nach Umkristallisation aus Tetrachloräthan IR-spektralreines Xylospyrin (19b) ergab (76 Proz.d.Th.).

Aus der mit kleinerem R_F-Wert als 19b laufenden dunkelgelben Zone wurden 80 mg braungelbes rohes Di- 7-methyl-juglon (123) eluiert, das bei nochmaliger dünnschichtchromatographischer Reinigung dunkelgelb wurde (77 mg, 29 Proz. d.Th.) und aus Dioxan in gelben, nicht bis 360°C schmelzenden Nädelchen kristallisierte. 123 löst sich schwer in Chloroform, geht in konz. Schwefelsäure rotviolett in Lösung,

dunkelviolett in wäßrigem Natriumhydroxyd.

$C_{22}H_{14}O_6$ (374.35) Mol.-Gew.+) 374.07902

+) hochaufgelöstes Massenspektrum.

IR : 3413 m, 1730 w, 1669 s, 1634 s, 1305 s, 1258 s, 1175 m, 1140 m, 1120 m, 865 m cm^{-1}.

UV : (Dioxan) λ_{max} (nm) 433 (ε= 7900); 251 (19500).

Xylospyrin-trimethyläther : 50 mg Xylospyrin (19b) und 300 mg fein gepulvertes Natriumcarbonat erhitzte man mit 5 g 1.2.3-Trichlorbenzol und 1 g p-Toluolsulfonsäure-methylester 3 min zum Sieden, wobei die erst blaßgelbe Schmelze dunkelgelb wurde. Den Chloroformextrakt des in Petroläther unlöslichen Anteils chromatographierte man an Kieselgel-Dünnschichtfolie mit Chloroform. Unter einer roten, schnellaufenden Zone wurden zwei gelbe Zonen getrennt, von denen das Eluat der Zone mit dem größeren R_F-Wert innerhalb von Stunden rot wurde. Die gelbe Zone mit dem kleineren R_F-Wert enthielt 9 mg bis 360°C nicht schmelzenden Xylospyrin-trimethyläther.

NMR : (100 MHz, $CDCl_3$) 7.52 (1) s; 7.05 (1) s; 3.99 (3) s; 2.44 (3) s.
Lit.[20] 7.61 s; 7.14 s; 4.06 s; 2.51 s.

IR : 2898 w, 2825 w, 1689 sh, 1672 s, 1600 s, 1319 s, 1057 s, 966 m cm^{-1}.
Lit.[20] 1660 (CO).

cyclo-Trimerisierung von 7-Methyl-juglon (120) in Pufferlösung : Eine unter Stickstoff angesetzte Suspension aus

100 mg 120 und 50 mg 119 in einer Lösung von 4 g Dinatrium-hydrogenphosphat-dihydrat in 25 ml Wasser und 5 ml Methanol (pH = 8.8) hielt man 2 d bei Raumtemperatur, schüttelte 5 min unter Luftzutritt, säuerte die violette Lösung mit Essigsäure an und extrahierte nach dem Verdünnen mit Wasser erschöpfend mit Chloroform. Chromatographisch konnte nur 120, eine langsam laufende, blaßgelbe, grün fluoreszierende Verbindung und braune Substanz am Start nachgewiesen werden; 19b war nicht nachweisbar.

Eine unter Stickstoff hergestellte, erst violette Suspension aus 100 mg 120 und 50 mg 119 in 10 ml Methanol und 40 ml Pufferlösung (22 g Dinatrium-hydrogenphosphat-dihydrat und 3.6 g Natriumhydroxyd in 100 ml Wasser) wurde nach 2 d orangerot. Die bis zum Farbumschlag nach violett an der Luft geschüttelte und dann angesäuerte Lösung extrahierte man erschöpfend mit Chloroform. Im Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel/Chloroform) liefen unter der 80 mg 120 enthaltenden Hauptzone 5 schwache dunkelgelbe Zonen, von denen die mit dem gleichen R_F-Wert wie mitlaufendes 19b 0.8 mg durch das IR-Spektrum identifiziertes Xylospyrin (19b) enthielt.
Die restliche Substanz war in schwarzen unlöslichen Rückständen der Mutterlauge und im braunen Start enthalten.

Messung von EDA-Komplexen : Alle Spektren wurden ab 1000 nm bis zum Maximum der Chinon-Eigenabsorption registriert (Zeiss PMQ II; 1mm-Quarz-Küvetten). Die Lösungen der Chinone in einer 2 proz. Lösung von N.N.N'.N'-Tetramethyl-p-

phenylendiamin in Methylenchlorid wurden gegen eine Aminlösung gleicher Konzentration gemessen; Ergebnisse siehe S.99 ff und Tabelle II S. 105.

Versuche zur cyclo-Trimerisierung von Chinonen mit Tetramethyl-p-phenylendiamin als Katalysator : Je 500 mg Chinon, 50 mg Hydrochinon und 100 mg N.N.N'.N'.-Tetramethyl-p-phenylendiamin wurden unter Stickstoff in 30 ml Äthanol suspendiert und die Mischung 15 h auf 45°C erwärmt.

Naphthochinon (4): Die nach dem Waschen des Bodenkörpers mit Chloroform ungelöste Substanz (10 mg) wurde durch ihr IR-Spektrum als Triphthaloylbenzol (6)(4 Proz. d.Th.) identifiziert.

1.4-Anthrachinon (16): Beim Verdünnen mit Chloroform blieben 50 mg (20 Proz.d.Th.) IR-spektralreines cyclo-Tri-1.4-anthrachinon (18) ungelöst.

9.10-Dimethoxy-1.4-anthrachinon (28), 9.10-Dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1.4-anthrachinon (47) : In den Ansätzen waren chromatographisch (Chloroform/Kieselgel) keine Umsetzungsprodukte nachweisbar.

Messung von Redox-Potentialen durch Voltametrie : Die Halbwellenpotentiale der verwendeten Chinone bzw. Hydrochinone wurden voltametrisch [72-74] mit einer rotierenden Platinelektrode als Arbeitselektrode, einer Platinelektrode als Hilfselektrode und einer Silber/Silberjodid ($Ag/Ag_3J_4^-TBA^+$) Referenzelektrode[+,75] in Methylenchlorid gemessen. Zur

[+] Das Standardpotential E_0' der $Ag_3J_4^-TBA^+$-Referenzelektrode beträgt - 344 ± 15 mV (Ferrocen/Ferrocinium-Standard).

Registrierung diente eine Apparatur, bestehend aus einem Wenking Potentiostaten, einem Funktionsgenerator und einem Speicherbildoszillographen bzw. einem Kompensationsschreiber mit hohem Eingangswiderstand. Der Funktionsgenerator addierte zu der variabel einstellbaren internen Sollspannung des Potentiostaten eine externe Dreieckspannung veränderbarer Frequenz, deren Amplitude über einen Spannungsteiler geregelt werden konnte. Der Potentiostat stellte die Spannung zwischen Arbeits- und Hilfselektrode so ein, daß das Potential der jeweiligen Sollspannung entsprach. Der Elektrolysestrom lieferte an einem Widerstand einen Spannungsabfall, der an den y-Teil des Oszillographen bzw. an den Eingang des Schreibers angelegt wurde. Die x-Ablenkung erfolgte durch die Dreieckspannung.

Als Elektrolyt wurde jeweils eine 0.3 m Lösung von Tetrabutyl-ammonium-tetrafluoborat in Methylenchlorid verwendet. Das Lösungsmittel war zweimal über Phosphorpentoxyd destilliert und anschließend fraktioniert worden.

Ergebnisse der Messungen s.S. 103 Tabelle I und S. 105 Tabelle II.

Versuch zur Messung von RASDS-Spektren : Die Chinone 9.10-Dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1.4-anthrachinon (47), Juglon (102), 7-Methyl-juglon (120) und 1.4-Anthrachinon (16) im Gemisch mit ihren Hydrochinonen (10 : 1) löste man unter Stickstoff im NMR-Röhrchen (im NMR-Gerät) in entgastem Deutero-pyridin bei Raumtemperatur und registrierte die Spektren a) sofort, b) nach 1 min, c) 5 min nach Ansetzen

der Lösung. In keinem Fall war ein RASER-Signal nachweisbar.

Elektrolytische Erzeugung von Radikal-Anionen bei 1.4-Naphthochinon (4) : Eine gesättigte Lösung von Naphthochinon (4) in Äthanol, das 5 Proz. Triäthanolamin enthielt und durch einen Zusatz von 3 Proz. Tetrabutyl-ammoniumbromid leitete, elektrolysierte man 10 h zwischen einer Quecksilber-Bodenkathode und einer Platinblech-Anode ohne Diaphragma. Die Zellenspannung wurde so eingestellt, daß gerade Radikal-Anionen gebildet wurden, kenntlich an braunen Farbschleiern über der Quecksilberoberfläche. Die Lösung färbte sich langsam braun, dann undurchsichtig dunkelbraun; ein Niederschlag fiel nicht aus. In der Lösung ließen sich 4, braune, im Chromatogramm (Kieselgel/Chloroform) nicht laufende Verbindungen und Spuren einer farblosen, blau fluoreszierenden Substanz nachweisen. Anzeichen für die Bildung des Dimeren 5 oder cyclo-Trimeren 6 waren nicht vorhanden.

Zinkstaubschmelze von cyclo-Tri-1.4-anthrachinon (18) : In eine auf 380°C erhitzte Schmelze aus 10 g wasserfreiem Zinkchlorid und 2 g Natriumchlorid gab man ein innig verriebenes Gemisch aus 2 g Zinkstaub und 103 mg 18, hielt 2 min auf 380°C und löste die erkaltete Schmelze in verd. Salzsäure. Den mit konz. Salzsäure vom Zink befreiten Rückstand kochte man mehrmals mit o-Dichlorbenzol aus, gab die heiß filtrierten vereinigten Lösungen auf eine 1.5×15 cm-

Säule aus grobem Kieselgel und eluierte mit o-Dichlorbenzol eine gelbe, gelbgrün fluoreszierende Zone. Der mit Benzol mehrmals ausgekochte Verdampfungsrückstand des Eluates gab beim Umkristallisieren aus o-Dichlorbenzol durch Elektronenspektrum identifiziertes Decastarphen-(3.3.3) (20) (3 mg, 3.5 Proz.d.Th.) in mikroskopisch kleinen rotgelben Nadeln.

Elektrolytische Reduktion von cyclo-Tri-1.4-anthrachinon (18) in der Zinkchlorid-Schmelze : Ein im Achatmörser innig verriebenes Gemisch aus 2 g Graphit, 100 mg 18, 2 g wasserfreiem Zinkchlorid und 200 mg kurzer Glasfasern wurde hydraulisch unter einem Druck von 10.000 at zu einem Zylinder von 1 cm Durchmesser gepreßt. Die so hergestellte Elektrode schaltete man in einer auf 310°C erhitzten Zinkchlorid/Natriumchloridschmelze (10 : 1) als Kathode gegen eine Nickelanode und elektrolysierte 30 min bei einem Reduktionspotential von 380 mV (gegen die Silber/Silberchloridelektrode gemessen) mit 100 mA Elektrolysestrom. Der beim Auskochen des Elektrodenmaterials mit Chlorbenzol erhaltene gelbe, gelbgrün fluoreszierende Extrakt wurde unter Nachwaschen mit Xylol über grobes Kieselgel (Säule 2×20 cm) filtriert, bis alle gelbgrün fluoreszierenden Anteile eluiert waren. Der mit Chloroform gewaschene Verdampfungsrückstand des Eluates gab nach Hochvakuumsublimation 2 mg UV-spektroskopisch identifiziertes Decastarphen-(3.3.3) (20).

Zinkstaubdestillation von cyclo-Tri-1.4-anthrachinon (18):
a) Im Wasserstoffstrom : Eine Mischung aus 218 mg 18 und 20 g Zinkstaub erhitzte man im Wasserstoffstrom bei Normaldruck auf dunkle Rotglut, wobei man 40 mg eines gelben Sublimates erhielt, das in Chloroform teilweise gelb, blau fluoreszierend in Lösung ging. Der gelbe, ungelöste Anteil (27 mg) fluoreszierte im Gegensatz zu 20 in festem Zustand grün und löste sich in heißem o-Dichlorbenzol gelb mit blaugrüner Fluoreszenz. Bei der Chromatographie an basischem Aluminiumoxyd I lief eine gelbe, gelbgrün fluoreszierende Zone, die sich schnell braun färbte und dann mit o-Dichlorbenzol nicht mehr eluiert werden konnte.

b) Im Hochvakuum : Ein Gemisch aus 50 mg 18 und 5 g Zinkstaub erhitzte man im Hochvakuum 20 min auf 470°C. In dem gelben, milchig rosa fluoreszierenden Toluolextrakt von Zinkstaub und Zinkdestillat konnte chromatographisch (Kieselgel/Chloroform) kein 20 nachgewiesen werden.

Reduktion von 18 in Chinolin/Eisessig : Beim Erhitzen einer Mischung aus 100 mg 18, 1 ml Eisessig und 2 ml Chinolin mit 1 g Zinkstaub entstand bei Siedetemperatur innerhalb von 2 min eine dunkelgelbe Lösung, die man heiß vom Zink abgoß und nach dem Erkalten mit 30 ml 10 proz. Salzsäure verdünnte. Die ausgefallenen gelben Flocken lösten sich sehr leicht gelb in Chloroform mit blauer Fluoreszenz und enthielten laut Chromatogramm (Kieselgel/Chloroform) kein 20.

Reduktion von 18 mit Zink in Pyridin/Eisessig : 0.5 g 18 gingen beim Kochen mit 8 g Zinkstaub in 50 ml Pyridin und 20 ml Eisessig schnell mit brauner Farbe in Lösung. In den nach a) 5 min oder b) 5 h beim Ausfällen mit Salzsäure erhaltenen dunkelbraunen, in Chloroform leicht löslichen Produkten ließ sich chromatographisch (Kieselgel/Chloroform) kein 20 nachweisen; auch beim Kochen von 100 mg Reduktionsprodukt mit 300 mg Chloranil in 30 ml o-Dichlorbenzol und 10 ml Eisessig entstand kein 20.

Reduktion von 18 mit Zink in Triäthanolamin : Beim Erhitzen von 107 mg 18 in 3 ml Triäthanolamin mit 1 g Zinkstaub auf 270°C färbte sich die zunächst rotbraune Lösung schnell dunkelgelb und fluoreszierte intensiv grün. Der aus der abgekühlten Mischung mit verd. Salzsäure gefällte, mit Wasser gewaschene braune Niederschlag (103 mg) wurde dickschichtchromatographisch an Kieselgel mit Chloroform getrennt, wobei zwei farblose, blau fluoreszierende Zonen getrennt wurden; die Hauptmenge blieb am Start als gelbe, grün fluoreszierende Zone. 20 konnte nicht nachgewiesen werden.

Reduktion von 18 mit Zink in Ameisensäure : 30 mg 18 erhitzte man mit 0.5 g Zinkstaub in 3 ml wasserfreier Ameisensäure 5 min unter Rückfluß. Im Toluolextrakt des Verdampfungsrückstandes konnten chromatographisch (Kieselgel/Chloroform) keine Umsetzungsprodukte nachgewiesen werden.

Reduktion von 18 mit Zink in Polyphosphorsäure : 30 mg 18 und 3 g Zinkstaub erhitzte man in 10 g Polyphosphorsäure

5 min auf 200°C, verdünnte die erkaltete Schmelze mit Wasser und wusch den ausgefallenen Niederschlag mit Methanol und Chloroform; die dabei gelb in Lösung gehenden Anteile wurden nicht untersucht. Aus dem o-Dichlorbenzolextrakt des hauptsächlich aus Zink bestehenden Rückstandes fielen beim Erkalten 1 mg goldgelbe Kristallschuppen aus, die in fester Form goldgelb, in der schwach gelben Chloroformlösung blau fluoreszierten. In der Mutterlauge konnte chromatographisch (Kieselgel/Chloroform) kein 20 nachgewiesen werden.

Reduktion von 18 mit Lithium-aluminiumhydrid : Zu einer 120°C heißen Suspension von 300 mg 18 in 100 ml Diäthylenglykol-diäthyläther gab man anteilweise 1 g Lithium-aluminiumhydrid, und zur tief braun gewordenen, noch heißen Lösung nach 5 min Bortrifluorid-Ätherat, bis nichts mehr ausfiel und die Lösung sich nicht weiter aufhellte. Nach Erkalten zersetzte man überschüssiges Hydrid durch Äthylacetat, säuerte mit verd. Salzsäure an und verdünnte mit 300 ml Wasser, schüttelte mit 100 ml Äther durch, wusch Oberphase samt an der Grenzfläche befindlichen Niederschlag mit Wasser und brachte die Suspension zur Trockene. Die Lösung des Rückstandes in 60 ml siedendem Chlorbenzol gab man nach Erkalten auf eine 20x1 cm Säule aus grobem Kieselgel und wusch mit Xylol nach, bis alle gelbgrün fluoreszierenden Anteile von einer an der Säule verbleibenden dunkelbraunen Zone abgetrennt und ins Eluat gelangt waren. Das Kristallisat des eingeengten Eluates gab im

Hochvakuum bei 400°C in haarfeinen Nadeln kristallisierendes, durch Elektronenspektrum charakterisiertes 20 (29 mg, 11 Proz.d.Th.).

$C_{42}H_{24}$ (528.18777) Gef.+) Mol.-Gew. 528.1877

+) hochaufgelöstes Massenspektrum.

Reduktion von 18 mit Jodwasserstoffsäure : a) Im Bombenrohr bei 200°C : Eine Suspension von 300 mg 18 in 5 ml 48 proz. Jodwasserstoffsäure erhitzte man im Bombenrohr 5 h auf 200°C, und erhielt nach dem Auswaschen gelb löslicher Anteile mit Methanol und Chloroform 210 mg einer schwarzen, metallisch glänzenden Substanz, die sich beim Erhitzen in konz. Schwefelsäure nicht löste und Joddämpfe abgab.

b) In siedender Jodwasserstoffsäure : 100 mg 18 erhitzte man in 3 ml 48 proz. Jodwasserstoffsäure 3 min unter Rückfluß und wusch die beim Verdünnen mit 50 ml Wasser ungelösten Anteile mit Methanol und Chloroform. Man erhielt 40 mg eines schwarzen Produktes, das dem unter a) erhaltenen in Farbe und Löslichkeit glich.

Reduktion von 18 mit Jodwasserstoffsäure/rotem Phosphor

a) 1.2.3.4.4a.5.8.8a.9.10.11.12.12a.13.16.16a.17.18.19.20.20a.21.24.24a-Tetrakosihydro-decastarphen-(3.3.3)(153)

2.5 g 18 und 2.5 g roter Phosphor wurden in fünf Anteilen mit je 10 ml 48 proz. Jodwasserstoffsäure 3 h im Bombenrohr auf 220°C erhitzt. Den weißen Bodenkörper der vereinigten farblosen phosphorfreien Reaktionslösungen wusch

man mit Wasser und Methanol und extrahierte ihn nach dem Trocknen im Kreisprozeß mit Benzol, bis dieses nur noch schwach fluoreszierend ablief. Der Extrakt samt ausgefallenem Kristallisat wurde zur Trockene verdampft, der Rückstand mit 10 ml Benzol angerieben, abgesaugt und aus Chloroform an einer 40x3 cm-Säule aus basischem Aluminiumoxyd I chromatographiert. Das beim Verdampfen des blau fluoreszierenden Eluates hinterbliebene 153 kristallisierte aus m-Kresol in blaßgelben, gelbgrün fluoreszierenden, bis 360°C nicht schmelzenden Nädelchen (730 - 1300 mg, 33 - 58 Proz.d.Th.). Es ist schwerlöslich in Benzol und Chloroform und unlöslich in Methanol und konz. Schwefelsäure. Zur Analyse wurde im Hochvakuum über freier Flamme sublimiert.

$C_{42}H_{48}$ (552.84) Ber.+) C 91.25 H 8.75

Gef.+) C 90.97 H 8.72

Mol.-Gew.++) 552.374

+) im Hochvakuum über freier Flamme sublimiert.

++) hochaufgelöstes Massenspektrum.

IR : 2860 s, 2820 s, 1486 m, 1438 m, 738 s cm^{-1}.

UV : (Methylenchlorid): λ_{max} (nm) 325 (>>000), 312 (10000), 294 (23000), 285 (27000), 266.5 (58000), 262.5 (55000), 271 (76000).

Untersuchung der löslichen Reduktions-Nebenprodukte : Der Verdampfungsrückstand der in Benzol bei RT löslichen Anteile des Reduktionsproduktes (830 mg aus 2.5 g 18) wurde im Hochvakuum auf 200°C erhitzt, wobei ein erst öliger,

später glasig erstarrendes farbloses, hellblau fluoreszierendes Destillat überging. Dessen Lösung in Benzol chromatographierte man an grobem aktiven Kieselgel, wobei 90 mg einer farblosen, blau fluoreszierenden Substanz eluiert wurden; eine zweite Zone mit kleinerem R_F-Wert, die ebenfalls blau fluoreszierte, enthielt nur 2 mg Inhaltsstoff und wurde nicht untersucht. Der erneut sublimierte Inhaltsstoff der Hauptzone, 156+157, roch nach Petroleum.

Der bei 200°C nicht flüchtige Destillationsrückstand gab bei 340°C im Hochvakuum ein gelbes, gelbgrün fluoreszierendes Sublimat, das noch nicht untersucht wurde.

$C_{28}H_{34}$ (370.58) (156) Mol.-Gew.+) 370, mit Häufungs-

$C_{28}H_{34}$ (370.58) (156) Gef.+) Mol.-Gew. 370, mit Häufungs-

$C_{14}H_{18}$ (186.30) (157) punkt bei 186.

+) massenspektroskopisch bestimmt.

NMR : (100 MHz, $CDCl_3$) (156+157) 7.5 (4) m; 7.3 (3) m; 7.02 (3) s; 2.65 (11) m; 1.75 (10) m; 1.3 (10) m.

b) 5.8.13.16.21.24-Hexahydro-decastarphen-(3.3.3) (155): 500 mg 18 und 500 mg roten Phosphor erhitzte man in 10 ml 48 proz. Jodwasserstoffsäure im Bombenrohr 2 h auf 200°C, arbeitete auf wie bei der Darstellung von 153 und erhielt beim Chromatographieren der in Benzol schwerlöslichen Fraktion aus Chloroform an basischem Aluminiumoxyd I aus dem blau fluoreszierenden Eluat 160 mg (37 Proz.d.Th.) 155, das aus m-Kresol in blaßgelben, gelbgrün fluoreszierenden, bis 360°C nicht schmelzenden Nädelchen kristallisierte. Es ist unlöslich in Methanol und konz. Schwefelsäure und

schwerlöslich in Benzol und Chloroform. Zur Analyse wurde dreimal aus m-Kresol umkristallisiert.

$C_{42}H_{30}$ (534.66) Ber. C 94.34 H 5.65
Gef.+) C 93.91 H 5.95
Mol.-Gew.++) 534.2347

+) 8 h im Hochvakuum bei 120°C getrocknet.

++) hochaufgelöstes Massenspektrum.

IR : 3010 w, 2900 w, 2850 w, 2800 w, 1490 m, 1426 m. Im Gegensatz zu 153 zwei Banden im "finger-print-Gebiet" bei 759 m und 738 s cm^{-1}.

Decastarphen-(3.3.3) (20) : 100mg eines aus 8 dargestellten Jodwasserstoff-Reduktionsproduktes, das laut IR-Spektrum überwiegend 155 enthielt, erhitzte man mit 300 mg Chloranil in 30 ml o-Dichlorbenzol und 10 ml Eisessig 1 h zum Sieden. Das aus der erst gelben, schnell braungelb gewordenen Lösung ausgefallene 20 (75 mg, 76 Proz.d.Th.) war nach Umkristallisieren aus o-Dichlorbenzol chromatographisch einheitlich und löste sich in Trifluormethansulfonsäure eosinrot.

$C_{42}H_{24}$ (528.65) Ber. C 95.42 H 4.58
Gef.+) C 95.30 H 4.61

+) 15 h im Hochvakuum bei 120°C getrocknet.

Selendehydrierung von 155 zu Decastarphen-(3.3.3) (20) : Eine innig verriebene Mischung aus 10 mg 155 und 100 mg Selen erhitzte man bis zum Schmelzen, ließ nach wenigen Sekunden erkalten und extrahierte die fein gepulverte Mas-

se erschöpfend mit siedendem Chlorbenzol, aus dem 20 in feinen rotgelben Nadeln (3.5 mg, 37 Proz.d.Th.) auskristallisierte.

Versuch zur reduktiven Acetylierung von 18 in Pyridin/Acetanhydrid : 1 g 18 erhitzte man mit 100 ml Pyridin, 35 ml Acetanhydrid und 8 g Zinkstaub 5 min zu schwachem Sieden, wobei 18 braungelb in Lösung ging. Der beim Eingießen in 500 ml mit Essigsäure angesäuertes Wasser ausgefallene rötlichgelbe Niederschlag löste sich sehr leicht in Chloroform, gut in Benzol und schwer in Cyclohexan. Dickschichtchromatographisch wurden mit Chloroform/Methanol (99:1) mehr als 20 gelbe, gelbgrün fluoreszierende Zonen getrennt, von denen die sieben mit größerem R_F-Wert als mitlaufendes 1.4-Diacetoxy-anthracen laufenden Zonen nicht untersucht wurden. Die drei intensivsten der restlichen Zonen enthielten Substanzmengen zwischen 8 und 38 mg.
Bei einer Reaktionsdauer von 1 h statt 5 min wurde ein sehr ähnlich zusammengesetztes Rohprodukt erhalten, das sich chromatographisch durch "Schwanzbildung" wesentlich schlechter trennen ließ.

Reduktion von 18 mit Zinn-II-chlorid : 300 mg 18 erwärmte man mit 1 Tropfen Perchlorsäure und 1 g Zinn-II-chlorid in 15 ml Acetanhydrid einige min zum Sieden, wobei eine dunkelgrüne Lösung entstand. Das nach dem Abkühlen von anorganischen Salzen abgesaugte Filtrat wurde mit Wasser hydrolysiert, der ausgefallene dunkle Niederschlag dick-

schichtchromatographisch mit Chloroform getrennt, wobei man vier gelbe, gelb bzw. gelbgrün fluoreszierende Zonen mit 9 - 37 mg Inhaltsstoff erhielt. Auf der Platte färbten sich die Zonen oberflächlich blau.

6.7.14.15.22.23-Hexaacetoxy-decastarphen-(3.3.3)(22a) : 500 mg 18, 3 g Zinn-II-chlorid·2 H_2O, 10 ml Methanol und 45 ml 10 proz. wäßr. Natriumhydroxyd rührte man 15 h unter Stickstoff, und versetzte die dunkelbraune Lösung unter Stickstoff mit 100 ml 10 proz. Salzsäure. Das ausgefallene, mit Salzsäure, Wasser und wenig Methanol gewaschene 22b (480 mg, 95 Proz.d.Th.) erwärmte man in 45 ml Pyridin/Acetanhydrid (2:1) 10 min auf 45°C, gab die gelb gewordene Lösung nach 1 h in 200 ml Wasser, kochte die Chloroformlösung des ausgefallenen 22a kurz mit Aktivkohle auf und chromatographierte sie unter Stickstoff an Kieselgel PF-Platten (Laufmittel Chloroform). Das 22a der blaßgelben Hauptzone (510 mg, 72 Proz.d.Th.) kristallisierte aus Chloroform/Methanol in hellbraunen Prismen, die sich ab 240°C zersetzten. 22a ist gut löslich in Chloroform; Benzol und Methanol werden auch beim Erhitzen nur wenig angefärbt. Von konz. Schwefelsäure wird es mit schmutzig brauner Farbe aufgenommen.

IR : 3030 w, 2910 w, 1773 s, 1625 w, 1527 w, 1368 m, 1325 m, 1176 s, 1013 m cm^{-1}.

NMR : (100 MHz, $CDCl_3$) 8.45 (6) s; 7.99 (6) m; 7.48 (6) m; 2.43 (18) s.

UV : (Methylenchlorid) λ_{max} (nm) 337 (ε=128000), 280

(98000), 244 (45000).

Reduktion von 18 zu 22b mit Natriumdithionit : 500 mg 18 wurden mit 50 ml einer 5 g Natriumdithionit enthaltenden 10 proz. wäßr. Natriumhydroxydlösung unter Stickstoff geschüttelt, wobei 18 schnell unter Braunfärbung in Lösung ging. Nach 1 h säuerte man mit verd. Salzsäure an und wusch das ausgefallene 22b mit Wasser, Methanol und Aceton (480 mg 22b, 96 Proz.d.Th.). Das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung zu 22a acetyliert.

F Literaturverzeichnis

1) J.J.Batterham, R.G.Cooke, H.Duewell und L.G.Sparrow, Austral. J. Chem. 14, 637 (1961).

2) R.G.Cooke und L.G.Sparrow, Austral. J. Chem. 18, 218 (1965).

3) R.H.Thomson, Naturally Occuring Quinones, Academic Press, London - New York 1971.

4) K.Yoshihira, M.Tezuka und S.Natori, Tetrahedron Letters (London), 1970, 7.

5) K.Yoshihira, S.Natori und P.Kanchanapee, Tetrahedron Letters (London), 1967, 4857.

6) H.Brockmann, H.U.May, W.Lenk und H.Brockmann jr., Chem. Ber. 102, 3217 (1969).

7) H.Brockmann, A.Zeeck, K. van der Merwe und W.Müller, Liebigs Ann. Chem. 698, 209 (1966).

8) A.Zeeck und P.Christiansen, Liebigs Ann. Chem. 724, 172 (1969).

9) E.Rosenhauer, F.Braun, R.Pummerer und G.Riegelbauer, Ber. Deut. Chem. Ges. 70, 2281 (1937).

10) R.Pummerer, A.Pfaff, G.Riegelbauer und E.Rosenhauer, Ber. Deut. Chem. Ges. 72, 1623 (1939).

11) W.Waldmüller, Dissertation Univ. Göttingen 1965.

12) H.Greve, Diplomarbeit Univ. Göttingen 1967.

13) H.Brockmann, H.Greve, W.Waldmüller, Chem. Ber. 104, 1436 (1971).

14) Elberfelder Farbenfabriken , D.R.P. 14223; (Frdl. 7, 185 ; C. 1903 II, 1299).

15) R.Scholl, E.Schwinger und O.Dischendorfer, Ber. Deut. Chem. Ges. 52, 2254 (1919).

16) R.Schmidt, B.Stein und C.Bamberger, Ber. Deut. Chem. Ges. 63, 300 (1930).

17) H.Laatsch, Diplomarbeit Univ. Göttingen 1971.

18) H.Brockmann und H.Laatsch, Chem. Ber. 106, 2058 (1973).

19) R.G.Cooke und J.G.Down, Tetrahedron Letters (London) 1970, 583.

20) G.J.Sidhu und K.K.Prasad, Tetrahedron Letters (London) 1970, 1739.

21) H.Brockmann, H.Greve und K.Hoyermann, Tetrahedron Letters (London) 1971, 1493.

22) E.Clar und A.Mullen, Tetrahedron 24, 6719 (1968).

23) H.Brockmann und G.Budde, Chem. Ber. 86, 432 (1953).

24) H.Vorbrüggen, Dissertation Univ. Göttingen 1957.

25) H.Brockmann und H.Vorbrüggen, Chem. Ber. 95, 810 (1962).

26) L.M.Kul´berg und J.S.Mustafin, Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R. 77, 285 (1951); C.A. 46, 2954 f.

27) S.Wawzonek, R.Berkey, E.W.Blaha und M.E.Runner, J. Electrochem. Soc. 103, 456 (1956).

28) A.Stähler und E.Schirm, Ber. Deut. Chem. Ges. 44, 321 (1911).

29) H.Biltz, Ber. Deut. Chem. Ges. 55, 1069 (1922).

30) G.Bichet, Ann. Chim. 7, 234 (1952).

31) A.Etienne und Y.Lepage, Compt. Rend. 240, 1233 (1955).

32) Y.Lepage, Bull. Soc. Chim. Fr. 1961, 991.

33) G.Wolff, G.Gross und I.N.Stranski, Angew. Chem. 1952, 279.

34) J.Schönewald, Angew. Chem. 1953, 463.

35) K.A.Becker und J.Schönewald, Z.Phys.Chem (Frankfurt), 33, 241 (1963).

36) J.P.Marsh jr. und L.Goodman, J. Org. Chem. 30, 2491 (1965).

37) A.C.Jain, P.D.Sarpal und T.R.Seshadri, Indian J. Chem. 3, 369 (1965).

38) M.S.Kharasch und R.L.Huang, J. Org. Chem. 17, 669 (1952).

39) C.D.Snyder und H.Raport, J. Am. Chem. Soc. 94, 227 (1972).

40) G.R.Pettit, B.Green, P.Hofer, D.C.Ayres und P.J.S. Pauwels, Proc. Chem. Soc. (London) 1962, 357.

41) H.Musso und D.Bormann,Chem. Ber. 98, 2774 (1965).

42) H.E.Högberg, Acta Chem. Scand. 26, 309 (1972).

43) L.F.Fieser und M.Fieser, Organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1968, S.1416.

44) D.W.Cameron, R.G.F.Giles und R.B.Titman, J.Chem. Soc. (London) 1969, 1245.

45) J.D.Fitzpatrick und C.Steelink, J. Org. Chem. 37, 762 (1972).

46) D.K.Dawson und L.E.Martin, Chem. Pharm Bull. 20, 827 (1972).

47) Y.Lepage, Ann. Chim. (Paris) 4, 1137 (1959).

48) Y.Lepage, Bull. Soc. Chim. Fr. 1961, 1759.

49) Elberfelder Farbenfabriken, D. R. P. 96364; Frdl. 5, 246.

50) I.G.Farbenindustrie, D. R. P. 436526.

51) P.G.Marshall, J. Chem. Soc. (London) 1937, 254.

52) O.Fischer und H.Ziegler, J. Prakt. Chem. 86, 297.

53) Y.Matter, Diplomarbeit Univ. Göttingen 1971.

54) D.B.Bruce und R.H.Thomson, J. Chem. Soc. 1955, 1089.

55) L.F.Fieser, J. Am. Chem. Soc. 70, 3167 (1948).

56) R.G.Cooke, H.Dowd und W.Segal, Aust. J. Chem. 6, 39 (1953).

57) S. Goldschmidt und H.Wessbecher, Ber. Deut. Chem. Ges. 61, 374 (1928).

58) F.Mylius, Ber. Deut. Chem. Ges. 18, 463 (1885).

59) A.S.Wheeler, P.R.Dawson und J.L.McEwen, J. Am. Chem. Soc. 45, 1971 (1923).

60) H.F.Fierz-David, L.Blangey und W. von Krannichfeldt, Helv. Chim. Acta 30, 816 (1947).

61) R.G.Cooke und H.Dowd, Aust. J. Chem. 6, 53 (1953).

62) L.H.Piette, M.Okamura, G.P.Rabold, R.T. Ogata, R.E. Moore und P.J.Scheuer, J. Phys. Chem. 71, 29 (1967).

63) M.Eigen und P.Matthies, Chem. Ber. 94, 3309 (1961).

64) J.F.Corbett, J. Chem. Soc. C 1970, 2101.

65) T.Yamaoka und S.Nagakura, Bull. Chem. Soc. Jap. 44, 1780 (1971).

66) E.P.Fokin und V.G.Mazur, Soviet Inv. III 1966, 173360; C.A. 64, 671 e.

67) G.Briegleb, Elektronen-Donator-Acceptorkomplexe, Springer Verlag Heidelberg 1961.

68) G.Saito und Y.Matsunaga, Bull. Chem. Soc. Jap. 44, 1788 (1971).

69) R.Foster, Organic Charge-Transfer Complexes, Academic Press 1969.

70) M.Batley und L.E.Lyons, Nature 196, 573 (1962).

71) R.Pummerer, A.Lüttringhaus, R.Fick, A.Pfaff, G.Riegelbauer und E.Rosenhauer, Ber. Deut. Chem. Ges. 71, 2569 (1938).

72) I.Heyrovský und I.Kuta, Grundlagen der Polarographie, Akademie-Verlag, Berlin 1965.

73) L.Meites, Polarographic Techniques, Sec.Ed., Interscience Publ., New York, 1965.

74) R.N.Adams, Electrochemistry at Solid Elektrodes, Marcel Dekker Inc., New.York 1969.

75) D.Coutagne, Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 1940.

76) A. Zeeck, unveröffentlicht.

77) J.-M.Dumas, A.Cohen und M.Gomel, Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 1340.

Ich danke Fräulein E.Pietsch und Herrn U.Leonhard für die Messung der NMR-Spektren, Fräulein H.Ludwig für die Messung von RASER-Spektren, Herrn Prof. Dr. G.Spiteller, Herrn Dr. G.Remberg und Herrn H.Kohl für die Aufnahme der Massenspektren, Frau S.Schwörer für die Messung von UV- und IR-Spektren und wertvolle präparative Mitarbeit, Herrn W.Hack für den ESR-spektroskopischen Nachweis von Radikalen, den Herren Dr. O.Pfundt und M.Beller für die Durchführung der Mikroanalysen, Frau M.Friedrich-Fiechtl, Herrn S.Uhl und Herrn A.Seufer für sorgfältige präparative Mitarbeit.

Herr Dr. E.Steckhahn beriet mich bei der Messung von Redox-Potentialen; Herr Privatdozent Dr. H.Schäfer stellte die Meßgeräte freundlicherweise zur Verfügung.

Für wissenschaftlichen Unterricht danke ich meinen akademischen Lehrern, den Herren Prof. Dr. P.Boldt, Prof. Dr. H.Brockmann, Prof. Dr. W.-D.Erdmann, Prof. Dr. A. Flammersfeld, Prof. Dr. K.Friedberg, Prof. Dr. O.Glemser, Prof. Dr. A.Hasselblatt, Prof. Dr. R.Hilsch, Prof. Dr. W.Jost, Prof. Dr. S.Koritnig, Prof. Dr. H. Kutzelnigg, Prof. Dr. W.Lüttke, Prof. Dr. H.Roesky, Prof. Dr. G.Schmidt, Prof. Dr. U.Schöllkopf, Prof. Dr. E.Schwarzmann, Prof. Dr. G. Spiteller, Prof. Dr. H. Strehlow, Prof. Dr. H.Gg.Wagner, Prof. Dr. M.Ziegler.

Lebenslauf

Am 19. April 1946 wurde ich als Sohn des Chemie-Ingenieurs Gerhard Laatsch und seiner Ehefrau Ruth, geb. Kühnel, in Eisenach/Thür. geboren.

1953 verließen meine Eltern Eisenach und zogen um nach Quakenbrück, wo ich von 1953 bis 1957 die Volksschule besuchte. Nach Umzug meiner Eltern nach Minden wechselte ich auf das Staatl. Besselgymnasium, wo ich im Februar 1966 die Reifeprüfung bestand.

Im Anschluß an meine zweijährige Wehrdienstzeit begann ich im Sommersemester 1968 das Studium der Chemie an der Georg-August Universität in Göttingen, und bestand dort im Juli 1970 das Diplom-Vorexamen. Danach arbeitete ich unter Leitung von Herrn Professor Dr. Dr. e.h. H.Brockmann an meiner Diplomarbeit mit dem Titel "Mechanismus und Nebenprodukte der Chinizarin-Dimerisierung" und legte am 9. Juli 1971 das Diplom-Hauptexamen ab.

Seitdem arbeitete ich in Fortführung meiner Diplomarbeit ebenfalls unter der Leitung von Herrn Professor Dr.Dr.e.h. H.Brockmann an der vorliegenden Dissertation.